

Untersuchungen zum Zusammenhang von
Verdichtung und Zerkleinerung bei der einmaligen
Beanspruchung feinkörniger Gutbetten und Einfluß
eines organischen Zusatzstoffs

Von der Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur

Dr.-Ing.

vorgelegt

von Diplom-Ingenieur Wolfram Oettel

geboren am 23.09.1969 in Jena

Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. Klaus Husemann (TU Bergakademie Freiberg)

Prof. Dr.-Ing. Jürgen Tomas (Otto- von- Guericke-Universität Magdeburg)

Dr.-Ing. habil. Klaus Graichen (TU Bergakademie Freiberg)

Tag der Verleihung: 06.11.2002

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	iii
Symbolverzeichnis	v
1 Einleitung	1
2 Literatur zur Gutbettbeanspruchung	3
2.1 Kennzeichnung von Gutbetten	3
2.2 Verdichtung	5
2.3 Zerkleinerung	9
2.4 Einsatz von Mahlhilfsmitteln	12
2.5 Schlußfolgerungen und Aufgabenstellung	13
3 Versuchsdurchführung	17
3.1 Versuchsaufbau	17
3.1.1 Druckpresse	17
3.1.2 Drucktöpfe	17
3.1.3 Versuchsablauf	19
3.2 Verwendete Materialien	21
3.2.1 Versuchsmaterialien	21
3.2.2 Beschichtung mit Zusatzstoffen	24
3.3 Versuchsauswertung	26
3.3.1 Effektiv beanspruchtes Probenvolumen, Energieabsorption und Ver- dichtung	26
3.3.2 Partikelgrößenanalyse und Oberflächenmessung	29

4	Versuchsergebnisse und Bewertung	31
4.1	Beanspruchung von Gutbetten	32
4.1.1	Kraft-Weg-Kurven	32
4.1.2	Masseverdrängung und Gutbetthöhen	39
4.1.3	Partikelgrößenverteilungen	44
4.2	Energieabsorption	46
4.3	Zuwachs der spezifischen Oberfläche	59
4.4	Verdichtungsverhalten der Gutbetten	70
4.4.1	Verdichtung nach der Beanspruchung	70
4.4.2	Verdichtungsverlauf	81
4.4.3	Analyse der Rückdehnung	89
4.5	Analyse der Partikelgrößenverteilungen	98
4.5.1	Anpassungen mit logarithmischen Normalverteilungen	100
4.5.2	Anpassung mit Normalverteilungen	109
4.6	Agglomeratfestigkeit durch die Beanspruchung	117
5	Diskussion	123
6	Zusammenfassung	139
	Literaturverzeichnis	145
	Tabellenverzeichnis	151
	Abbildungsverzeichnis	153

Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Beschreibung
a		Anteil
A	m ²	Fläche, Stempelfläche
a_1, a_2, a_3		Anpassungsparameter
B	-	Bruchfunktion
c	g/m ²	Beladung
c_M	mol/m ²	Bedeckung
D	m	Gutbettdurchmesser
D_S	m	Druckstempeldurchmesser
D_T	m	Drucktopfdurchmesser
ΔS_{m_0}	m ² /g	Zuwachs der spezifischen Oberfläche bezogen auf die Anfangsmasse m_0
E	J	Energie, Energieumsetzung
E_m	J/g	massebezogene Energieabsorption
E_{m_0}	J/g	Energieabsorption bezogen auf m_0
E_V	J/m ³	volumenbezogene Energieabsorption
e	m	Rückdehnungsweg
F	N	Kraft, Preßkraft
F_e	N	Kurvenverlauf bei Entlastung
F_{max}	N	maximale Preßkraft
\bar{f}_c	-	Fließfähigkeit
F_p		Kurvenverlauf bei Belastung
h	m	Gutbetthöhe
h_e	m	Gutbetthöhe nach der Beanspruchung
h_p	m	Gutbetthöhe bei maximaler Preßkraft
h_0	m	Anfangshöhe des Gutbettes
h_∞	m	Gutbetthöhe für $p \rightarrow \infty$
δ	-	Feststoffvolumenanteil
δ_0	-	Anfangsfeststoffvolumenanteil
Θ	-	normierte Verdichtung
k_1, k_2, k_3		Anpassungsparameter
μ	m	Mittelwert einer Verteilungsfunktion
m	g	Masse
m_m	g	Zusatzstoffmasse

m_M	g/mol	Molmasse
m_p od. m_e	g	Masse des Gutbetts nach der Beanspruchung
$m_{e,r}$	%	;Masse des Gutbetts nach der Beanspruchung bezogen auf die Anfangsmasse m_0
m_Z	g	Masse der bei Z zerkleinerten Partikel
m_0	g	Anfangsmasse, Ausgangsmasse
n	-	Kurvenformparameter
p	Pa	Druck, Preßdruck
p_c	Pa	charakteristischer Druck
p_p	-	Masseanteil des Produktmaterials
p_V	-	volumenbezogener Masseanteil
p_0	-	Masseanteil des Ausgangsmaterials
p_3	%	Masseanteil
Q		Partikelgrößenverteilung, -funktion
Q_3	%	massebezogene Partikelgrößenverteilung
σ		Streuung einer Verteilungsfunktion
r^2	-	Determinationskoeffizient (Bestimmtheitsmaß)
ρ	g/m ³	Dichte
ρ_{rein}	g/m ³	Reindichte
ρ_0	g/m ³	Anfangsdichte, Schüttdichte
ρ_∞	g/m ³	Dichte für $p \rightarrow \infty$
s	m	Stempelweg, Preßweg
s	-	Streuung (Abbildung 3.6)
s_e	m	Stempelweg nach der Entlastung
s_{korr}	m	korrigierter Stempel- od. Preßweg
s_{max}	m	maximal zurückgelegter Stempelweg
S	-	Auswahlfunktion, Bruchanteil
S_m	m ² /g	spezifische Oberfläche
$S_{m,korr}$	m ² /g	korrigierte spezifische Oberfläche
$S_{m,0}$	m ² /g	spezifische Oberfläche des Ausgangsmaterials
t	s	Zeit
φ_i	°	innerer Reibungswinkel
V	m ³	Volumen
V_i, V_1, V_2	m ³	Teilvolumina (Abschnitt 2.2)
V_0	m ³	Anfangsvolumen
V_∞	m ³	Volumen für $p \rightarrow \infty$
x	m	Partikelgröße, Partikelgrößenklasse
x_{max}	m	maximale Partikelgröße
x_{mitt}	m	mittlere Partikelgröße
y	m	Partikelgrößenklasse
z	m	Ort, Ortsvektor
Z		Beanspruchungsintensität

Kapitel 1

Einleitung

Zerkleinerung ist das Zerteilen von Festkörpern in Teilstücke. Dies bedeutet, daß die Bindungskräfte im Inneren der Körper überwunden und Bruchflächen erzeugt werden. Die Zerkleinerung verfolgt dabei meistens eines der nachstehenden Ziele [1]:

- Anstreben günstiger Partikelgrößen- oder sogar Partikelformverteilungen
- Oberflächenvergrößerung
- Aufschließen von Wertstoffen
- Erzeugen von Strukturänderungen und chemischen Reaktionen

Wie bekannt, ist die effektivste Art der Zerkleinerung die Beanspruchung von Einzelkörnern oder -partikeln. Allerdings lassen sich somit keine hohen Durchsätze erreichen, so daß meistens eine Beanspruchung von Vielpartikelanordnungen oder Gutbetten in den Zerkleinerungsmaschinen realisiert wird. Bei der Beanspruchung von Gutbetten kommen dann auch verschiedene energiebehaftete Wechselwirkungen zwischen den Partikeln zum Tragen [2]. Die Komplexität des stattfindenden Energieaustauschs während der Zerkleinerung wurde von RUMPF [3] dargestellt (Abbildung 1.1) und es verwundert nicht, daß die Versuche, die Effektivität der Zerkleinerung über die Energieverluste im Zerkleinerungsprozeß darzustellen, eine große Vielfalt möglicher Antworten hervorbrachten.

Um der Frage nach einer physikalisch möglichen optimalen Prozeßführung auf den Grund zu gehen, muß man zu dem Schluß kommen, daß nur die Untersuchung von Teilprozessen Antworten darauf liefern kann. In diesem Zusammenhang erfolgten dann auf vielfältige Weise Untersuchungen zur Zerkleinerung von Einzelpartikeln [1, 3, 4].

Diese Ergebnisse der Zerkleinerung einzelner Partikel wurden daraufhin in die Untersuchungen einbezogen, bei denen die Zerkleinerung vieler Partikel in einem idealisierten Gutbett untersucht wurden [1, 3, 5]. Dabei sind die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln ein wesentliches Merkmal der Gutbettbeanspruchung und beeinflussen alle im Gutbett stattfindenden Prozesse, wie die Umordnung, die Verdrängung bei seitlich offenen Gutbetten, die Verdichtung und letztendlich die Deformation, sowie die Zerkleinerung

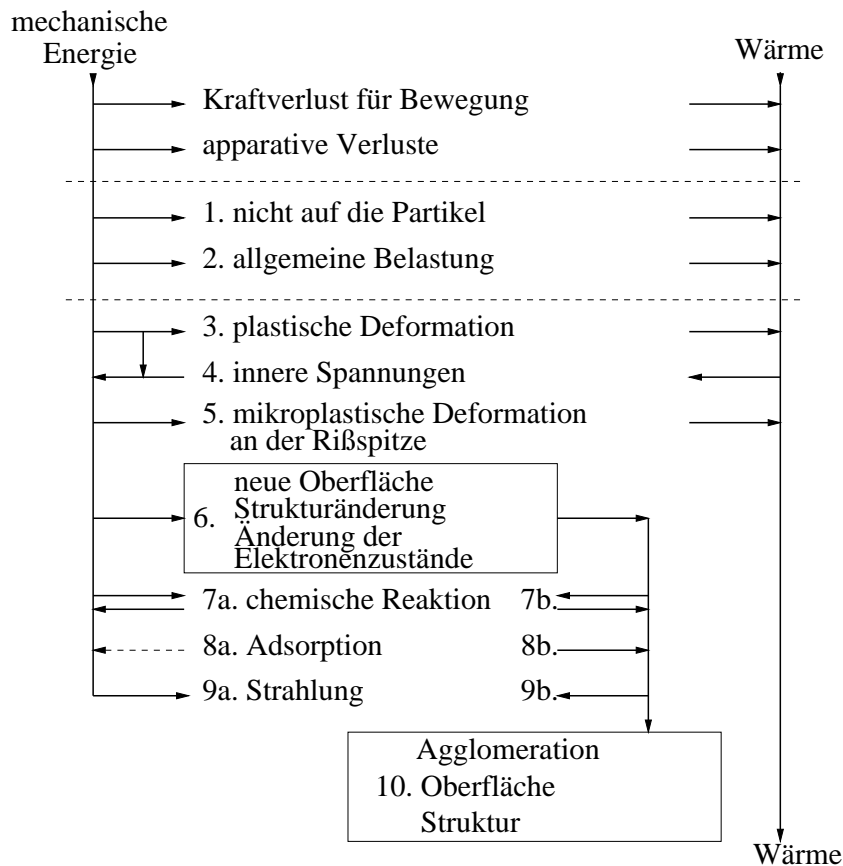


Abbildung 1.1: Energieaustausch während des Beanspruchungsvorganges bei der Zerkleinerung nach RUMPF [3]

der Partikel. Beeinflusst werden diese Wechselwirkungen ihrerseits durch die Partikelgrößenverteilung, die Zugabe von Zusatzstoffen, die die schüttgutmechanischen Eigenschaften des Partikelsystems verändern und die Geometrie des Gutbettes, welche bestimmt, ob sich das Partikelsystem der Belastung entziehen kann (offene Gutbetten).

Da bei der Beanspruchung von Gutbetten die zwischen den Partikeln stattfindenden Wechselwirkungen einen erheblichen Teil der eingebrachten Energie verbrauchen, aber ihrerseits wieder die Voraussetzung für die Beanspruchung der einzelnen Partikel sind, und nur ein kleiner Teil direkt für die Zerkleinerung genutzt werden kann, besteht immer noch die Forderung nach der Effektivierung solcher Beanspruchungsprozesse. Deshalb haben die Untersuchungen in diesem Gebiet bisher vornehmlich versucht, den Energieverbrauch des Partikelsystems bei verschiedenen Anordnungen (offene und geschlossene Systeme) und bei unterschiedlichen Materialien mit variierenden Partikelgrößenverteilungen zu analysieren.

Diese Arbeit knüpft daran an und versucht einen Zusammenhang zwischen dem Zustand eines Gutbettes - charakterisiert durch die Verdichtung, sowie die stattfindenden Platzwechselvorgänge - und dem Vermögen des Gutbettes auf einen Energieeintrag mit der Zerkleinerung der Partikel zu reagieren, herzustellen.

Kapitel 2

Literatur zur Gutbettbeanspruchung

2.1 Kennzeichnung von Gutbetten

Als Gutbett wird die Anordnung von vielen, sich gegenseitig berührenden Partikeln in einer Probe bezeichnet. Durch die Berührung entsteht eine gegenseitige Beeinflussung der Partikel. Dies trifft auch auf die Berührung mit der Probenwandung zu. Für das Gutbett ist keine räumliche Ausdehnung definiert, so daß durch den Geometrieinfluß verschiedene Beanspruchungssituationen entstehen können. Je nach Anordnung und gegenseitiger Beeinflussung der Partikel kann von der Beanspruchung von Einkornschichten, Mehrkornschichten und idealen Gutbetten gesprochen werden. In Tabelle 2.1 ist eine genauere Klassifizierung von Gutbetten dargestellt.

Tabelle 2.1: Klassifizierung von Gutbetten und deren Begrenzung nach SCHÖNERT [5]

Art	Partikelgrößenverteilung	Begrenzung
1. Einkornschicht	monodispers	keine
2.a Gutbett	monodispers	geschlossen oder offen
2.b Gutbett ($x_{max} = h_0$)	polydispers	geschlossen oder offen
2.c Gutbett ($x_{max} < h_0$)	polydispers	geschlossen oder offen
3. ideales Gutbett	monodispers oder polydispers	geschlossen

x_{max} - maximale Partikelgröße

h_0 - Anfangshöhe des Gutbettes

Für Grundlagenuntersuchungen eignet sich das ideale Gutbett, da aufgrund seiner angestrebten Eigenschaften wie [5]:

- homogene Struktur (stochastische Homogenität)
- homogene Verdichtung des Gutbettes
- bekanntes Volumen oder bekannte Masse der beanspruchten Partikel

- vernachlässigbare Wandreibungseffekte

die Betrachtung der nur interpartikulären Wechselwirkungen möglich wird. Dabei wurde festgestellt, daß die ersten beiden Punkte nur in einem geschlossenen Gutbett mit zwei parallelen Platten als Beanspruchungsgeometrie realisierbar sind. Um die Wandreibungseffekte so zu minimieren, daß sie vernachlässigbar sind, muß das Gutbett außerdem die Anforderungen

$$\text{Gutbetthöhe } h > 6x_{max}$$

$$\text{Gutbettdurchmesser } D > 3h$$

in einer zylindrischen Anordnung erfüllen. x_{max} ist die maximale Partikelgröße im Gutbett. Diese von SCHÖNERT [5, 6] entwickelten Vorstellungen zur Gutbettbeanspruchung beinhalten zusammenfassend die Ergebnisse einer Vielzahl bis dahin durchgeführter Untersuchungen zur Zerkleinerung von Gutbetten.

Systematische Untersuchungen zur Zerkleinerung in Einzelkornsituation, sowie zur Beanspruchung von Vielkornschichten und Gutbetten wurden von AZIZ [7, 8] durchgeführt. Fortführend entstanden weitere Arbeiten zur Gutbettbeanspruchung von SCHWECHTEN [9], MÜLLER [10, 11, 12, 13], REICHARD [14] und LIU [15, 16]. Die Zielstellung dieser Arbeiten war dabei einerseits grundlegende Erkenntnisse über die Beanspruchung von Vielpartikelsystemen zu erhalten. Die Untersuchungen hierzu wurden in Modellapparaturen bei einmaliger oder mehrmaliger Druckbeanspruchung durchgeführt. Andererseits wurde versucht, diese grundlegenden Erkenntnisse in die Modellierung von großtechnischen Mühlen, vor allem der Gutbettwalzenmühle, einzufügen [9, 17].

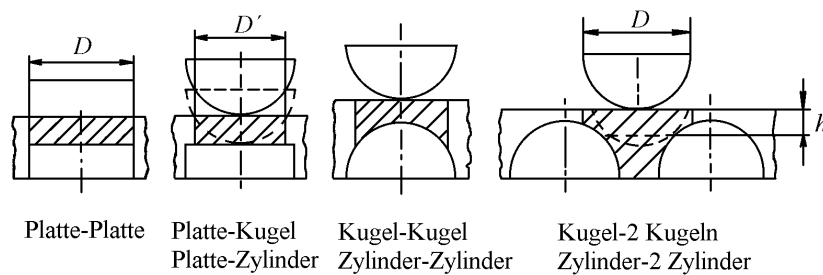


Abbildung 2.1: Verwendete Gutbettgeometrien in den Untersuchungen von HANISCH [18] (schraffierte Fläche: für den Mikroprozeß als beanspruchte Masse betrachtet)

Innerhalb der Aufgabenstellung zur integralen Beurteilung und insbesondere auch zur Optimierung von Zerkleinerungsprozessen entstanden unter der Leitung von SCHUBERT [19, 20] verschiedene Arbeiten, die systematische Untersuchungen zur Einzelkornbeanspruchung [21, 22, 23, 24, 25, 26] und zur Gutbettbeanspruchung [27, 18, 28] beinhalten. Im Vordergrund der Untersuchungen stand dabei die Energieumsetzung für die Zerkleinerung. Desweiteren erfolgten umfangreiche Auswertungen der Partikelgrößen und deren Verteilungen nach der Zerkleinerung. Abbildung 2.1 zeigt die von HANISCH [18]

verwendeten Geometrien bei den Gutbettuntersuchungen. Die Untersuchungen mit Beanspruchungsorganen unterschiedlicher Krümmungen in seitlich offenen Systemen simulieren die einzelnen Beanspruchungsvorgänge zwischen verschieden geformten Mahlorganen in technischen Mühlen.

2.2 Verdichtung

Die Verdichtung ist bei der Beanspruchung von Gutbetten eine wesentliche Reaktion des Partikelsystems. Die Literatur weist im Bereich der Zerkleinerung wenige Untersuchungen zum Verdichtungszustand des beanspruchten Gutbettes aus [9, 18]. Vielmehr kommen umfangreiche Betrachtungen zur Verdichtung von Partikelsystemen aus anderen Bereichen, wie der keramischen Industrie, der Agglomerationstechnik, der Pulvermetallurgie und der pharmazeutischen Industrie bei der Tablettenherstellung.

Das Verdichtungsverhalten wird dabei nicht einheitlich angegeben. Die Betrachtungen über den Verlauf erfolgen so zum Beispiel über den zurückgelegten Preßweg, die Höhenabnahme des Preßklings, die Verringerung der Porosität oder die Erhöhung des Feststoffvolumenanteils. Alle diese Betrachtungen können aber durch die Verdichtung Θ in der Form

$$\Theta = \frac{V_0 - V}{V_0 - V_\infty} \hat{=} \frac{\rho - \rho_0}{\rho_\infty - \rho_0} \hat{=} \frac{\delta - \delta_0}{1 - \delta_0} \quad (2.1)$$

dargestellt werden. Dabei ist V das Probenvolumen, ρ die Dichte des Probenmaterials und δ der Feststoffvolumenanteil. Der Index 0 bezeichnet den Zustand vor der Beanspruchung und ∞ den Zustand bei einem Preßdruck $p \rightarrow \infty$. Im allgemeinen wird für letzteres die Reindichte oder das Feststoffvolumen verwendet, da sie diesem Zustand am nächsten kommen.

Eine umfassende Aufzählung von Verdichtungsmodellen legte LEUENBERGER [29] vor. Drei der benannten Modelle (nach KAWAKITA [30] nach HECKEL [31, 32] und ein hyperbolischer Ansatz nach FÜHRER) wurden für die Verwendbarkeit bei der Tablettenherstellung näher betrachtet und die auftretenden Parameter hinsichtlich ihres Einflusses bewertet. Besonders beachtet wurde dabei der für die Tablettenherstellung relevante niedrige Druckbereich. Als Schlußfolgerung wurde festgestellt, daß die Verdichtung dabei nicht allein mit der Kompressibilität, die in den Modellen als ein Parameter auftritt, erklärbar ist, sondern auch durch die Verpreßbarkeit, d.h. die Fähigkeit unter Druck einen Preßling genügender Festigkeit zu bilden, charakterisiert wird. Die Betrachtung der erreichten Festigkeit von Tabletten bei einem niedrigen aufgegebenen Preßdruck ist aber bei der Betrachtung der Zerkleinerung von mineralischen Stoffen durch Druckbeanspruchung eines Gutbettes nur untergeordnet von Bedeutung, da diese Materialien ein im Vergleich recht schlechtes Agglomerationsverhalten besitzen.

Bei HANISCH [18] wurden die bei der Druckbeanspruchung von geschlossenen und offenen Gutbetten gemessenen Kraft-Weg-Kurven mit dem bei LEUENBERGER [29] gefundenen hyperbolischen Ansatz nach FÜHRER angeglichen:

$$\left(1 - \frac{s}{h_0} - k_1\right)(F + k_2) = k_3$$

Dabei sind s der Stempelweg, h_0 die Anfangsschichthöhe, F die Preßkraft und k_1 , k_2 , k_3 Anpassungsparameter. Ausgehend von einer Hyperbelgleichung

$$\left(1 - \frac{s}{h_0}\right)(F) = k$$

wird durch die Parameter k_1 , k_2 , k_3 versucht, die Deckungsgleichheit in der Hyperbelschar herzustellen. Dadurch stellt $k_1 = \frac{h_\infty}{h_0}$ die Verschiebung in der Wegrichtung und k_2 in der Krafrichtung dar. k_3 mit der Dimension der Kraft beschreibt die Krümmung der Hyperbel.

Die Anpassungen an die gemessenen Kraft-Weg-Kurven lieferten recht gute Ergebnisse für den höheren Druckbereich mit Regressionskoeffizienten von 96,80 bis 99,94 % [18]. Für die Beanspruchung bis 5 kN sind keine Angaben für die Anpassung gemacht worden. Es wird vermutet, daß die bei den offenen Gutbetten stattfindende Verdrängung des Probenmaterials mit dem für ein geschlossenes System erstelltem Modell nicht beschrieben werden kann. Aus den ermittelten Regressionkurven wurde die absorbierte Energie durch Integration berechnet. Ein Zusammenhang zwischen der Verdichtung, dem Verdichtungsverhalten und dem Zerkleinerungsergebnis wurde nicht hergestellt.

SCHWECHTEN [9] bewertete in der Literatur vorgestellte Verdichtungsgleichungen hinsichtlich der Brauchbarkeit bei der Untersuchung der Verdichtung in einer Gutbettwalzenmühle. Eine Reihe der Verdichtungsgleichungen dafür sind einer früheren Zusammenstellung und Bewertung verschiedener Verdichtungsmodelle von BOCKSTIEGEL und HEWING [33] entnommen worden. Modellrechnungen für die Grenzwerte $p = 0$, $p \rightarrow \infty$, $\delta = \delta_0$ und $\delta = 1$ verdeutlichen für die Ansätze den Gültigkeitsbereich. Letztlich wurde für die dargestellten Untersuchungen eine Abhängigkeit

$$\Theta = 1 - \exp \left\{ - \left(\frac{p}{p_c} \right)^n \right\}$$

für die Verdichtung über dem Preßdruck verwendet. Diese Gleichung wurde mit wenigen Versuchen in einer Stempelpresse getestet. Bei den Versuchsmaterialien Kalkstein und Quarz konnte die Verdichtung über der Kraft durch den Ansatz recht gut approximiert werden. Dabei wurde festgestellt, daß der Kurvenformparameter n hauptsächlich von der Partikelgrößenverteilung und der charakteristische Druck p_c vom Material und der Partikelgrößenverteilung des Ausgangsproduktes abhängt. Untersuchungen zum Zerkleinerungsverhalten in einem Gutbett in Abhängigkeit vom Verdichtungszustand wurden nicht dargestellt. MÜLLER [10] und SCHÖNERT [11] nutzten ebenfalls den von SCHWECHTEN [9] vorgestellten Ansatz einer Exponentialgleichung zur Beschreibung der Verdichtung bei ihren Untersuchungen zur Zerkleinerung in Gutbetten.

Der Verdichtungsprozeß eines Pulverhaufwerkes läuft in verschiedenen Phasen ab. GERMAN [34] gliederte den Verdichtungsprozeß von Metallpulver in vier Phasen. Zuerst erfolgt

eine Umordnung der Partikel, um große Lückenvolumina auszufüllen. Dabei kommt es dann schon zu den ersten lokalen Deformationen der Partikel. Bei weiterer Verdichtung häufen sich die lokalen Deformationen, bis die Teilchen alle dieser Beanspruchung unterliegen. Ist eine hohe Dichte des Pulverhaufwerkes erreicht, findet eine Kompression des Grünlings statt.

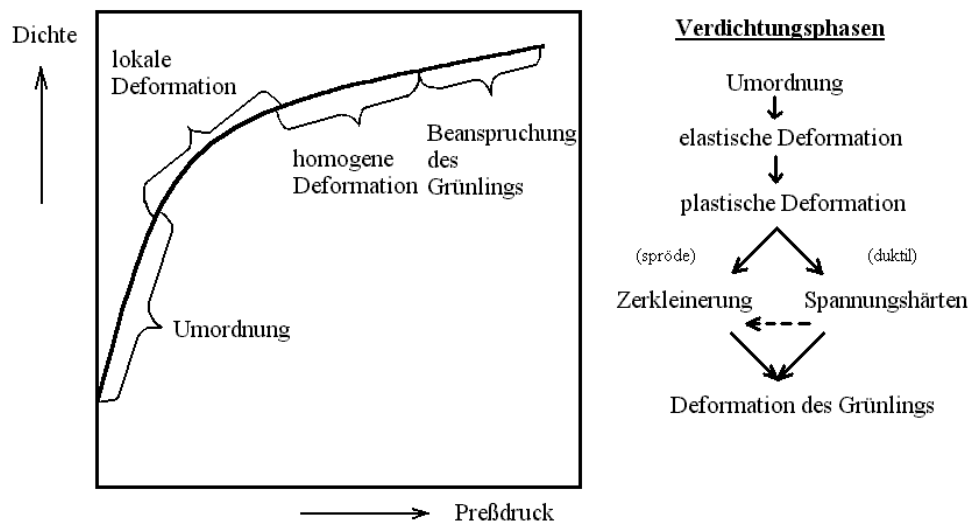


Abbildung 2.2: Verdichtungsphasen nach GERMAN [34]

Die bei GERMAN [34] dargestellten Verdichtungsphasen wurden bei verschiedenen Autoren weiter spezifiziert. In Einklang zu VAN DER ZWAN und SISKENS [35] und SALMANG und SCHOLZE [36] werden die Verdichtungsphasen bei SCHULLE [37] wie folgt dargestellt:

- Im ersten Abschnitt erfolgt eine Verdichtung durch Gleit- und Umordnungsvorgänge der Feststoffteilchen, die sich zu einer dichteren Packung mit höherem Koordinationsgrad anordnen und dabei größere Hohlräume füllen. Dieser Vorgang liefert den Hauptbeitrag zur Verdichtung und erfolgt bereits bei relativ niedrigen Preßdrücken ≤ 10 MPa. In diesem Bereich gilt annähernd: $\frac{\Delta V}{V_0}$ ist dem Preßdruck direkt proportional.
- Im zweiten Abschnitt kann die fortschreitende Verdichtung durch eine Zerkleinerung von Teilchenagglomeraten, plastische Verformung von Feststoffteilchen und ein beginnendes Zerbrechen bzw. Zertrümmern von Primärteilchen angenommen werden. Dabei ergeben sich dichtere Teilchenpackungen und Hohlraumfüllungen mit Teilchenbruchstücken. Mit steigendem Preßdruck wird die Verdichtungs Zunahme geringer. Dieser Bereich erstreckt sich annähernd von >10 MPa bis <200 MPa.
- Im dritten Abschnitt ist nur noch eine geringe Verdichtungs Zunahme möglich und Teilchenbewegungen finden kaum noch statt. Weitere Primärteilchenzerstörungen und eventuell plastisches Kristallfließen finden bei hohen Drücken >100 MPa statt. Die Verdichtung strebt einem Maximalwert unterhalb der theoretischen Dichte zu.

Bei sehr hohen Preßdrücken (>200 MPa) gilt: $\frac{\Delta V}{V_0}$ nähert sich einem konstanten Grenzwert.

Von dieser Vorstellung, daß die Verdichtung in verschiedenen Phasen abläuft, ließen sich COOPER und EATON [38] bei der Erstellung einer Verdichtungsgleichung leiten. Im Gegensatz zu anderen hyperbolischen oder exponentiellen Verdichtungsgleichungen, in denen die verschiedenen Vorgänge in einem Term zusammengefaßt wurden, wurde hier die Verdichtungsgleichung von vornherein in verschiedene Terme gegliedert. Die Verdichtung setzt sich also aus den verschiedenen Teilprozessen nach

$$\frac{V_0 - V}{V_0 - V_\infty} = \sum_{i=1}^n a_i \left(\frac{V_0 - V_i}{V_0 - V_\infty} \right) \quad (2.2)$$

zusammen. Für den Prozeß, daß alle Poren in der Größenordnung der Partikel des zu verdichtenden Pulvers gefüllt werden, lautet die Verdichtungsgleichung:

$$\frac{V_0 - V_1}{V_0 - V_\infty} = \exp \left[-\frac{k_1}{p} \right]$$

Eine weitere Verdichtung wird durch die Deformation oder das Zerbrechen der Teilchen erreicht. Die Belastung der Teilchen ist so groß, daß die Fließgrenze oder die Bruchfestigkeit überschritten wird. Das hat zur Folge, daß die Teilchen wieder in die noch vorhandenen Poren passen und eine weitere Verdichtung nach

$$\frac{V_0 - V_2}{V_0 - V_\infty} = \exp \left[-\frac{k_2}{p} \right]$$

stattfinden kann. Die durchgeführten Untersuchungen an verschiedenen spröden Materialien wurden hinsichtlich der Verdichtung mit diesen zwei Teilprozessen ausgewertet. Die gesamttheitliche Verdichtung lautet dafür:

$$\frac{V_0 - V}{V_0 - V_\infty} = a_1 \exp \left[-\frac{k_1}{p} \right] + a_2 \exp \left[-\frac{k_2}{p} \right] \quad (2.3)$$

Die dimensionslosen Koeffizienten a_1 und a_2 bezeichnen dabei den Anteil der theoretischen Verdichtung, der bei unendlichem Druck durch jeden Teilprozeß geleistet wird. Wenn $(a_1 + a_2) = 1$ ergibt, ist der Verdichtungsprozeß vollständig durch die durch k_1 und k_2 in ihrer Größe bestimmten Teilprozesse beschrieben. In der Realität wird dies nicht so sein, da sich noch mehr Teilprozesse für die Verdichtung verantwortlich zeigen, so daß diese Gleichung erweitert werden müßte.

2.3 Zerkleinerung

Bei der Beanspruchung von Material in einem Gutbett wird ein Teil der Partikel bis zum Bruch belastet. Um den Anteil dieser Bruchereignisse zu erfassen, wird häufig die Änderung in der Partikelgrößenverteilung betrachtet.

Für die Bewertung der Zerkleinerung bei der Beanspruchung von Modellgutbetten wurde in den meisten Fällen darauf geachtet, daß ein eng fraktioniertes Ausgangsmaterial verwendet wurde. Dadurch läßt sich leicht der Bruchanteil als der Teil, der kleiner als die untere Grenze der eingesetzten Fraktion ist, bestimmen. Nach HANISCH [18] läßt sich die Bruchfunktion dann nach einer Trennung an der unteren Fraktionsgrenze bestimmen. Der Zerkleinerungsfortschritt wird mit den Kennwerten angepaßter logarithmischer Normalverteilungen dargestellt. Für die Ermittlung dieser Kennwerte wird die Bruchfunktion mit drei logarithmischen Normalverteilungen mit oberer Grenze approximiert. Für die energetischen Betrachtungen wird die aus den Verteilungen berechnete Oberflächenänderung als Kennzeichnung für die Zerkleinerung verwendet.

Eine einfachere Bewertung geschah bei MÜLLER [10], wo nur der Bruchanteil und ein Feingutanteil angegeben wurde. Der Feingutanteil ist der Anteil in der Bruchfunktion bei 1/10 der oberen Fraktionsgrenze der Bruchfunktion (= untere Grenze der Ausgangsfraktion). Eine energetische Bewertung der Zerkleinerung erfolgt nur grafisch, indem der Bruchanteil oder der Feingutanteil über der Energie aufgetragen wurde. Bei Verwendung breiterer Ausgangsfraktionen ist die Bestimmung des Bruchanteils nicht mehr so einfach, da zerkleinertes Material zu den Partikeln in den kleineren Partikelgrößenklassen des Ausgangsmaterials hinzukommt. Für eine Bewertung müßte man somit den Bruchanteil und die Bruchfunktion kennen. Beide sind aber nicht direkt zugänglich.

REICHARD [14] verwendete einen Feingutanteil zur Kennzeichnung der Zerkleinerung und definierte ihn als Zuwachs in einer festzulegenden Partikelgröße klasse. Somit konnte auch bei einer breiten Verteilung der Zerkleinerungsfortschritt recht einfach beschrieben werden. Das hat aber den Nachteil, daß gerade durch die breite Verteilung entstehende Veränderungen in der Zerkleinerung nicht ausreichend analysiert werden können.

LIU [15] beschrieb dagegen die Veränderung in vorgegebenen Mischungen eng fraktionierter Ausgangsmaterialien, nachdem von den verwendeten Fraktionen vorher einzeln der Bruchanteil und die Bruchfunktion ermittelt wurden. Daraus wurde anschließend mit der Übernahme der Bruchfunktion ein Energiesplit für die einzelnen Fraktionen in der Mischung erstellt.

Allgemein hat sich die Beschreibung der Zerkleinerung über den Bruchanteil (Auswahlfunktion) und die Bruchfunktion durchgesetzt. Die Auswahlfunktion S gibt an, welcher Masseanteil einer Ausgangskorngrößenklasse bei einer bestimmten Bezugsgröße Bruchereignissen unterworfen ist. Diese Definition der Auswahlfunktion wurde von EPSTEIN [39] für die Zerkleinerung eingeführt. Die Bezugsgröße kann für kontinuierliche Prozesse die Zeit darstellen. Bei der Druckbeanspruchung von Einzelkörnern und Gutbetten wird dafür eine Beanspruchungsintensität, z.B. die Zerkleinerungs- oder Beanspruchungsarbeit, die Preßkraft oder ein Zerkleinerungsverhältnis angegeben [18].

Gehen bei der Einzelkornzerkleinerung durch eine bestimmte Energie die Partikel zu

Bruch, kann diese Bruchwahrscheinlichkeit als Auswahlfunktion angesehen werden [22, 23]. Die Bruchwahrscheinlichkeit läßt sich dann für eine genügend große Zahl beanspruchter Partikel berechnen.

Ähnliche Betrachtungen können für ein Gutbett angestellt werden, wenn ein Beanspruchungsintensitätsintervall (genauer: ein Intervall der absorbierten Energie) zugrunde gelegt wird. Dabei erfolgt die Belastung des Gutbettes bis zur Beanspruchungsintensität Z , wobei jedes zerkleinerte Partikel (je nach Festigkeit, Partikelgröße und Lage) eine zufällige Zerkleinerungsenergie aufnehmen konnte. Es ergibt sich dann für die Auswahlfunktion

$$S(Z; x) = \frac{m_Z(Z; x)}{m_0(x)}$$

mit $m_0(x)$ als Ausgangsmasse der Partikel der Größe x und $m_Z(Z; x)$ der Masse der Partikel der Größe x die bei der Beanspruchungsintensität Z zerkleinert wurden.

Das allgemeine Population-Balance-Modell beschreibt die Konzentrationsänderung

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta t} p_V(z, t; x) &= [\text{Akkumulation}] \\ &= -[\text{Konvektion}] + [\text{Diffusion}] + [\text{Quelle}] - [\text{Senke}] \end{aligned}$$

in einem zeitabhängigen Prozeß, wobei $p_V(z, t; x)\delta x$ der volumenbezogene Masseanteil der Partikel mit einer Größe $x \dots x + \delta x$ am Ort z zur Zeit t ist. Konvektion und Diffusion betrachten die Masseströme im Größenelement $x \dots x + \delta x$, d.h. letztenendes den Zuwachs oder die Abnahme des Masseanteils im System. Betrachtet man die Zerkleinerung in einem massekonstanten System, sind nur die Terme Quelle und Senke von Bedeutung. Damit läßt sich das Population-Balance-Modell nach

$$\frac{\delta}{\delta t} p_3(z, t; x) = [\text{Quelle}] - [\text{Senke}]$$

vereinfachen. Quelle bedeutet der Masseanteil, der der Klasse $x \dots x + \delta x$ in einer Zeiteinheit durch Zerkleinerung zugeführt wird. Senke ist der Masseanteil, der in einer Zeiteinheit aus der Klasse durch Zerkleinerung in feinere Klassen ausgetragen wird. [40, 41]

Eine zeitabhängige Darstellung ist für kontinuierliche Prozesse plausibel, da der Energieeintrag in das Partikelsystem durch die Zeit gesteuert wird. Bei der einmaligen Beanspruchung eines Gutbettes ist der Energieeintrag ebenfalls zeitabhängig, doch ist diese Abhängigkeit nur schwer zu bestimmen. Leichter ist eine Beanspruchungsintensität Z zu bestimmen, so daß das Modell die Form

$$\frac{\delta}{\delta Z} p_3(z, Z; x) = [\text{Quelle}] - [\text{Senke}]$$

annimmt. Wird das System homogen beansprucht, fällt die Ortsvariable z weg und man erhält die Zerkleinerungsgleichung

$$\frac{\delta}{\delta Z} p_3(Z; x) = \int_x^\infty S(y) B(x, y) p_3(Z, y) dy - S(x) p_3(Z, x)$$

wobei $S(y)$ der Bruchanteil der Klasse y , $B(x, y)$ die Bruchfunktion und $p_3(Z, y)$ der Masseanteil in y ist. $S(x)$ ist der Bruchanteil der bei einer Beanspruchung mit Z entsteht.[40]

Für eine bessere Handhabung bei der Betrachtung real gemessener Partikelgrößenverteilungen kann die Zerkleinerungsgleichung in ihrer diskreten Form angegeben werden [40]:

$$\frac{\Delta p_{3,i}}{\Delta Z} = \sum_{j=i+1}^{\infty} S_j B_{ij} p_{3,j} - S_i p_{3,i}$$

Die Darstellung erfolgt hier konsequent mit der Numerierung mit der kleinsten Klasse beginnend. Oftmals findet sich auch in der Literatur eine im Groben beginnende Numerierung. Dies führt aber nicht zu anderen Ergebnissen.

Die Schwierigkeit bei der Darstellung der Zerkleinerungsergebnisse in einer Zerkleinerungsgleichung besteht nun darin, daß für jede Klasse, die betrachtet wird, der Bruchanteil und die Bruchfunktion bestimmt werden müssen. Genau bestimmbar sind diese Größen nur, wenn eine Einzelkornzerkleinerung gleich großer Partikel durchgeführt wird (eine große Zahl zerkleinerter Partikel ist für die statistische Absicherung der Bruchanteile und der Bruchfunktion notwendig), oder gleich große Partikel in einem Gutbett homogen beansprucht werden. Somit können alle Partikel, die nach der Beanspruchung kleiner als die Ausgangspartikelgröße sind, als zerkleinert angesehen werden.

Werden in einem Gutbett Materialien beansprucht, deren Ausgangspartikel in viele Klassen eingeteilt werden können, ist die Ermittlung des Bruchanteils ohne die Kenntnis der Bruchfunktion und umgekehrt, nicht möglich. Für eine Behandlung dieses Problems wäre im Vorfeld einer Untersuchung die Messung oder die Annahme einer dieser beiden Größen notwendig. Eine Möglichkeit besteht also darin, die aus der Einzelkornzerkleinerung gewonnenen Kenntnisse über die Bruchfunktion zu nutzen und daraus Annahmen für die Zerkleinerungsgleichung zu machen.

Bei Untersuchungen von HANISCH [18] und WEDEKIND [26] wurden die Bruchfunktionen (im abgesiebten Bruchanteil) durch ein Ensemble von mehreren logarithmischen Normalverteilungen mit oberer Grenze beschrieben. Dabei zeigte sich, daß sich die Bruchstücke in verschiedenen Teilkollektiven wiederfinden. Aus diesen Teilkollektiven lassen sich unter Nutzung der Mittelwerte der Verteilung in einem Teilkollektiv und des Mengenanteils des Teilkollektivs die Bruchfunktion eines einzelnen Partikels angeben.

Dieses deutliche Hervortreten der einzelnen Teilkollektive kann für die Beschreibung der Bruchfunktion in der Art genutzt werden, daß bei einem hinreichend eng klassierten Aufgabegut bei der Zerkleinerung der feine Bereich der Partikelgrößenverteilung durch die Teilkollektive des Bruchanteils geprägt wird. Für die Produktverteilung ergibt sich dann [42]:

$$Q_3(x; E) = \sum_{i=1}^n p_{3,i}(E) Q_{3,i}(\mu_i; \sigma_i)$$

Diese Darstellung mit $p_{3,i}$ als den Masseanteil des betrachteten Teilkollektivs und $Q_{3,i}$ der Verteilung der Partikel in diesem Teilkollektiv hat den Vorteil, daß die Einteilung verschiedener Klassen nicht mehr willkürlich erfolgt, sondern durch die Produktverteilung

vorgegeben wird. Somit kann die Zerkleinerung durch die Betrachtung der energieabhängigen Verschiebung der Masseanteile der einzelnen Teilkollektive betrachtet werden.

2.4 Einsatz von Mahlhilfsmitteln

Als Mahlhilfsmittel kommen zumeist oberflächenaktive organische Substanzen zum Einsatz [43, 44, 45, 46]. In seltenen Fällen werden aber auch sehr feine mineralische Stoffe, z.B. Kohlestaub oder Graphit, als Mahlhilfsmittel verwendet. Untersuchungen mit verschiedenen Mahlhilfsmitteln bei der Mahlung von Kalkstein wurden von TANAKA [47] vorgenommen. Von den fünf untersuchten Mahlhilfsmitteln waren drei mineralischer Herkunft (Titanoxid, Magnesiumcarbonat und Talkum), von denen aber wichtige Angaben wie die Korngrößenverteilung bei der Zugabe oder die spezifische Oberfläche fehlen, so daß über die Wirkungsmechanismen keine genauen Schlußfolgerungen aus der Arbeit zu ziehen sind. Desweiteren kamen aber auch Vinsol und Calciumstearat zum Einsatz.

Bei einem von GRAICHEN und MÜLLER [48] vorgenommenen Vergleich vorliegender Literatur besteht die vornehmliche Wirkungsweise der Mahlhilfsmittel in der Veränderung des Agglomerations- und des Fließverhaltens. Diese Eigenschaften werden durch die Wechselwirkung der Partikel, gesteuert durch van-der-Waals-Kräfte und Coulomb-Kräfte oder allgemein durch die Haftkräfte, bestimmt und die Sorptionsschichten haben einen unmittelbaren Einfluß darauf.

Die Auswahl der Mahlhilfsmittel für den Einsatz in großtechnischen Anlagen richtet sich vor allem nach wirtschaftlichen Aspekten [49]. So sollen die Reagenzien die gewünschte Wirkung erreichen, trotzdem aber den Prozeß nicht unnötig verteuern. Somit wurden in der Mahlhilfsmittelforschung vor allem die schon als wirksam bekannten und empirisch eingesetzten Mahlhilfsmittel zum Untersuchungsgegenstand. Später erst wurde das Untersuchungsobjekt systematisch erweitert [50].

Im allgemeinen ist die Wirkung der Mahlhilfsmittel auf ihre Anlagerung an der Oberfläche und die damit verbundene Änderung der Wechselwirkung zwischen den Partikeln zurückzuführen. Einleuchtend ist, daß eine Chemisorption die wesentlich größeren Effekte zeigt als eine Physisorption. Bei einer Chemisorption werden durch die Bindungen die Van-der-Waals-Wechselwirkungen und die elektrostatischen Wechselwirkungen direkt beeinflußt und die auf der Oberfläche der Materialien vorhandenen Potentialspitzen abgesättigt, während bei einer Physisorption von einer zwischen die Partikel geschobenen Barriere ausgegangen werden kann. Als günstig haben sich vor allem hydrophob abschirmende Zusatzstoffe erwiesen. Dies scheint darauf zu beruhen, daß eine Anlagerung von Wasser aus der Luft (beständig vorhandene Luftfeuchtigkeit) nicht mehr möglich ist. Die im Vergleich zu den Mahlhilfsmitteln recht kleinen Wassermoleküle besitzen ein großes Dipolmoment, welches die Van-der-Waals-Wechselwirkungen sehr verstärken kann. Bei hoher Wassieranlagerungen können dann sogar Brücken aufgebaut werden [51, 52].

Für eine optimale Zugabemenge der Mahlhilfsmittel wurde übereinstimmend festgestellt, daß bei chemisorbierten Zusatzstoffen eine "Monolage" angestrebt werden sollte. Diese Begriffsbildung geht auf die Arbeit von TANAKA [47] zurück, der einen angenommenen

Flächenbedarf des Zusatzstoffs mit der vom Untersuchungsmaterial angebotenen Oberfläche verglichen hat und die für die Zerkleinerung günstigste Menge bei einer so ermittelten Monolage fand. Die Anlagerungsmöglichkeiten des Zusatzstoffes wurden hier aber nicht in Betracht gezogen, so daß das gefundene Optimum nicht einer Monolage entspricht, die von den Anbindungsmöglichkeiten der Oberfläche ermöglicht wird. Wird eine höhere Oberflächenbeladung des Zusatzstoffes realisiert, verschlechtern sich teilweise die Zerkleinerungsergebnisse und auch die Fließeigenschaften des Materials. Geht man aber davon aus, daß bei der Ermittlung der Fließeigenschaften die Normalkräfte zwischen den Teilchen ungleich kleiner sind als bei einer Zerkleinerungsbeanspruchung, kann die Erklärung für ein verschlechtertes Zerkleinerungsergebnis doch in der verbesserten Möglichkeit, sich der Beanspruchung zu entziehen, liegen. Somit wirkt der Zusatzstoff nicht nur, indem er die Van-der-Waals-Wechselwirkungen und die elektrostatischen Wechselwirkungen vermindert, sondern auch als ein Gleitmittel zwischen den Teilchen. Selten wird auch in Betracht gezogen, daß eine fortschreitende Zerkleinerung immer neue Oberflächen erzeugt, deren freie Valenzen durch den Zusatzstoff erst noch abzusättigen ist. Damit erklären sich verschiedene Effekte, z.B. daß mit fortschreitender Mahldauer die Mahlhilfsmittel erst wirksam werden [47] oder eine fortwährende Zugabe erforderlich ist [50, 53].

2.5 Schlußfolgerungen und Aufgabenstellung

Die Fein- und Feinstzerkleinerung in Mühlen erfolgt bekanntermaßen als Beanspruchung einer Vielkornschicht oder eines Gutbetts. Dadurch entsteht ein komplexer Beanspruchungsvorgang, bei dem

- Fließvorgänge (Materialtransportvorgänge),
- Verdichtungsvorgänge und
- Bruchvorgänge

auftreten können. Somit ergeben sich folgende Verlustarbeitsbeträge, die bei der Energieumsetzung während der Beanspruchung auftreten:

- elastische Deformation der Partikel
- nicht-elastische Deformation der Partikel
- kinetische Energie der Bruchstücke
- Reibung zwischen den Partikeln

wobei die Wechselwirkungen des Gutbetts mit den Beanspruchungsorganen nicht aufgeführt wurden. Diese Verlustarbeitsbeträge werden sowohl von den Eigenschaften des zu zerkleinernden Guts:

- Dispersitätszustand
- Festigkeit
- Bruchverhalten

als auch den Prozeßbedingungen:

- Art, Intensität und Geschwindigkeit der Beanspruchung
- Temperatur
- Medium
- Art des Gutstroms

beeinflußt [1]. Hauptaugenmerk bei der Optimierung solcher komplexer Zerkleinerungsprozesse ist meist die Energieumsetzung. Da die Verlustarbeitsbeträge aber meistens zu den unvermeidlichen und dadurch notwendigen Prozessen bei der Beanspruchung eines Gutbetts gehören und zudem noch interagieren, ergibt eine Verringerung dieser nicht zwangsläufig eine Verbesserung des Zerkleinerungsprozesses.

Letztlich stellt sich hier die Frage, was passieren muß, damit eine Beanspruchung eines Partikels zu einer Zerkleinerung führt. Für die Einzelkornzerkleinerung läßt sich diese Frage leicht beantworten, weil lediglich ein Korn oder Partikel, ohne die Möglichkeit sich der Beanspruchung entziehen zu können, mit einer Kraft, die Zug- oder Scherspannungen im Partikel hervorruft, beansprucht werden muß, so daß die Festigkeit überschritten wird. Günstig für die Erzeugung inhomogener Spannungsfelder im Partikel ist dabei, wenn die Krafteinleitung an möglichst wenig Kontaktstellen erfolgt.

In einem Gutbett erfolgt die Krafteinleitung auf ein Partikel über die Kontakte zu benachbarten Partikeln (Kontakt- oder Koordinationszahl). Die möglichen Reaktionen eines Partikels auf eine Beanspruchung (Krafteinleitung) bestehen dann in der Bewegung (Translation, Rotation), um sich der Beanspruchung zu entziehen, oder im Bruch der Teilchen, wenn keine Bewegung möglich ist.

Bei der Beanspruchung wird Energie in das Gutbett eingetragen. Das Gutbett entnimmt sich dann nur so viel Energie für die Zerkleinerung, wie es der Verdichtungszustand und der Kompressionswiderstand als günstigste energetische Lösung betrachtet, auf die Belastung mit dem Bruch eines Partikels zu reagieren. Genau wie andere Vorgänge, die zur Verdichtung des Gutbetts führen, beeinflußt der Bruch den Verdichtungszustand und den Kompressionswiderstand.

Bei einer niedrigen Belastung erfolgt die Verdichtung durch Umordnung und Umschichtung der Partikel im Gutbett. Dabei werden die Partikel in noch vorhandene Hohlräume geschoben. Ist eine Verschiebung nicht möglich, werden die Partikel elastisch deformiert, was zu einer Erhöhung der Kontaktfläche führt. Dieser Bereich ist abgeschlossen, wenn die statistisch dichteste Packung des Partikelsystems erreicht ist. Bei höherer Belastung

erfolgt die Verdichtung durch das Verschieben der Partikel in noch vorhandene Lücken, die aber kleiner sind als das verschobene Partikel, was entweder eine plastische Deformation oder ein Zerkleinern der Partikel voraussetzt. Der letzte Bereich ist dadurch charakterisiert, daß das Gutbett als ein fester Körper betrachtet werden kann und kaum eine Verdichtung stattfindet. Die Energie wird hier für die elastische Deformation des gesamten Gutbetts verbraucht (siehe auch Abbildung 2.2).

Der Bruch der Partikel im Gutbett als energetisch günstige Reaktion auf die Belastung kann, wenn der Bruch selbstständig erfolgt, als eine Verschiebung der geometrischen Anordnung der Partikel um das Zerkleinerungsverhältnis betrachtet werden. D.h. der Raumgewinn durch die Zerkleinerung ist proportional dem Zerkleinerungsverhältnis und die Koordination der Teilchen ändert sich nicht, wenn die Betrachtungsebene um das Zerkleinerungsverhältnis verkleinert wird.

Als zentrale Frage ergibt sich daraus, bis zu welcher Verdichtung ein Gutbett (Partikelsystem) mit Druck beansprucht werden muß, um möglichst viel zerkleinerte Partikel zu erzeugen. Aufgabe dieser Arbeit soll es sein, den Zusammenhang zwischen der Verdichtung und der Zerkleinerung bei der Druckbeanspruchung idealisierter Gutbetten zu untersuchen.

Die Untersuchungen erfolgen dabei:

- durch einmalige Beanspruchung von Gutbetten in einem seitlich geschlossenen System, bei dem sich die Partikel nicht aus dem Beanspruchungsraum herausbewegen können, wie auch durch Beanspruchung in seitlich geöffneten Geometrien, bei denen ein Materialtransport aus der Beanspruchungszone heraus erfolgen kann.
- mit Zugabe eines als Mahlhilfsmittel bekannten Zusatzstoffs, der die schüttgutmechanischen Eigenschaften des Gutbettmaterials ändert.

Die Wirkung des Zusatzstoffs wird vornehmlich in der Beeinflussung der Partikelbeweglichkeit (Materialtransportverhalten) vermutet. Deshalb wird durch die Wahl seitlich geöffnete Geometrien, bei denen ein Materialtransport aus der Beanspruchungszone heraus erfolgen kann, dieser Wirkung entsprochen.

Das zu untersuchende Material liegt dabei in einem für die Zerkleinerungstechnik immer wichtiger werdenden Bereich $< 50 \mu\text{m}$ vor. Um eine Variation der Materialeigenschaften zu erreichen, werden neben Kalkstein auch Quarz und Glaskugeln in die Betrachtungen einbezogen.

Die grundlegenden zu betrachtenden Größen in den Untersuchungen sind:

- die Partikelgrößenverteilungen der Produktmaterialien und der Oberflächenzuwachs durch die Zerkleinerung
- die Verdichtung die das Gutbett erfährt, wie auch der Verlauf der Verdichtung
- die vom Gutbett während der Beanspruchung aufgenommene Energie

Diese Arbeit versucht in die Grundlagenuntersuchungen zur Druckbeanspruchung von Gutbetten die Erkenntnisse zur Verdichtung von Partikelsystemen aus der Agglomerations-technik und Preßformgebung von Pulvern in der keramischen, pulvermetallurgischen und pharmazeutischen Industrie einfließen zu lassen. Gleichzeitig wird der bisher kaum untersuchte Einfluß von Zusatzstoffen auf einen einmalig erfolgenden Beanspruchungsvorgang und die sich daraus ergebenden Veränderungen im Verdichtungsverhalten, wie auch der Energieumsetzung und Zerkleinerungswirkung, untersucht.

Kapitel 3

Versuchsdurchführung

3.1 Versuchsaufbau

3.1.1 Druckpresse

Die Versuche zur Druckbeanspruchung erfolgten mit einer Druckfestigkeitsprüfmaschine DP 1600/1 mit Zusatzeinrichtungen von der Fa. Hegewald & Peschke. Die maximale Prüfkraft F_{max} der Presse liegt bei 1600 kN. Die verwendete Kraftmeßdose schränkt den meßbaren Bereich aber auf 1000 kN ein. Der Krafteintrag erfolgt hydraulisch und kann kraftgeregelt in einem Geschwindigkeitsbereich von 0,001 bis 5,0 % $\frac{F_{max}}{s}$ gesteuert werden. Vorversuche zeigten in einem Geschwindigkeitsbereich von 0,2 bis 2,0 % $\frac{F_{max}}{s}$ keine Änderungen im Beanspruchungsverhalten und alle Tests lieferten deckungsgleiche Kraft-Weg-Kurven. Resultierend wurde für alle Versuche die Geschwindigkeit 1,0 % $\frac{F_{max}}{s}$ festgelegt.

Die Steuerung der Presse erfolgt über ein Steuerpult. Dort werden die für den Versuch benötigten Parameter Zielkraft, Kraftvorschubgeschwindigkeit und Haltezeit für die Belastungs- und Entlastungsrampe eines Versuchs eingegeben. Die Meßwerterfassung erfolgt über einen Computer mit der Software "Meßphysik", die neben der Erfassung der Meßwerte Preßkraft, Stempelweg und Versuchsdauer auch schon die Integration der Kraft-Weg-Kurve nach dem Riemanschen Summenintegral ausgibt.

Zur Kraftmessung dienen ein Öldruckmeßgerät, welches in der hydraulischen Presse die Kraftaufbringung steuert, sowie Piezokraftmeßdosen im Kraftnebenschluß, die direkt unter der unteren Druckplatte angeordnet sind. Die Wegmessung erfolgt durch drei um 120 ° versetzte Meßsonden SONY DG 810L mit einem Meßbereich von 10 mm bei einer Auflösung von 0,0005 mm. Eine gezeichnete Darstellung der Presse befindet sich in Abbildung 3.1.

3.1.2 Drucktöpfe

In der Versuchsanlage wird mit Drucktöpfen die Beanspruchungsgeometrie Platte-Platte realisiert. Dabei hat der Stempel einen konstanten Durchmesser $D_S = 30$ mm. Mit unter-

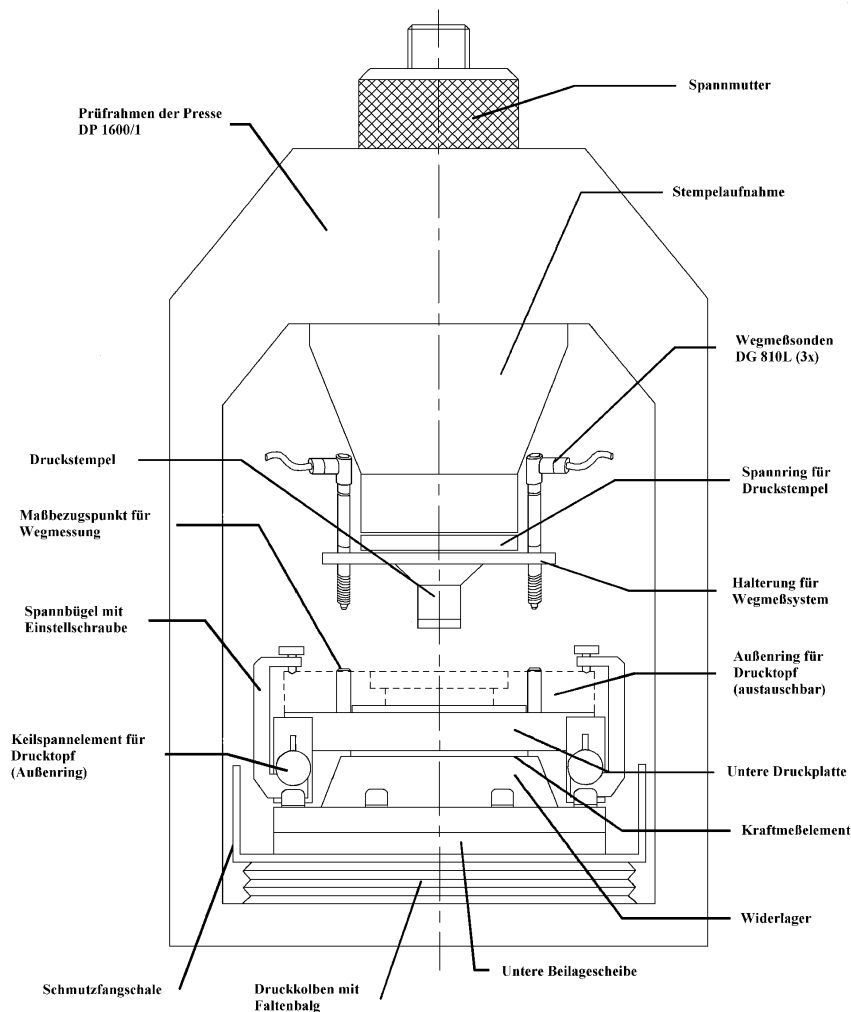


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Druckfestigkeitsprüfmaschine DP 1600/1 der Fa. Hegewald & Peschke

schiedlichen Innendurchmessern der Drucktöpfe ($D_T = 30, 32, 34, 40, 60$ mm sowie $D_T = \infty$) kann die seitliche Behinderung während der Beanspruchung variiert werden. Drucktopfdurchmesser $D_T = \infty$ bedeutet, daß der Drucktopf nur aus der Bodenplatte besteht und keine Seitenwände vorhanden sind. Die verwendeten Drucktöpfe sind in Abbildung 3.2 dargestellt.

Zum Vergleichmäßigen des eingefüllten Probenmaterials und Einstellen einer bestimmten Anfangsgutbetthöhe h_0 dient ein Glättwerkzeug (Abbildung 3.3). Die Flügel des Glättwerkzeuges dienen einerseits dazu, überstehendes Probenmaterial zum erneuten Einfüllen abzustreifen, und andererseits das eingefüllte Probenmaterial so zu verdichten, daß immer eine gleiche Ausgangsdichte realisiert wird.

Um das beanspruchte Probenmaterial vom verdrängten Material zu trennen, wird vor den Versuchen mit offenem Drucktopf ein Plastikring über den Stempel geschoben. Nach dem

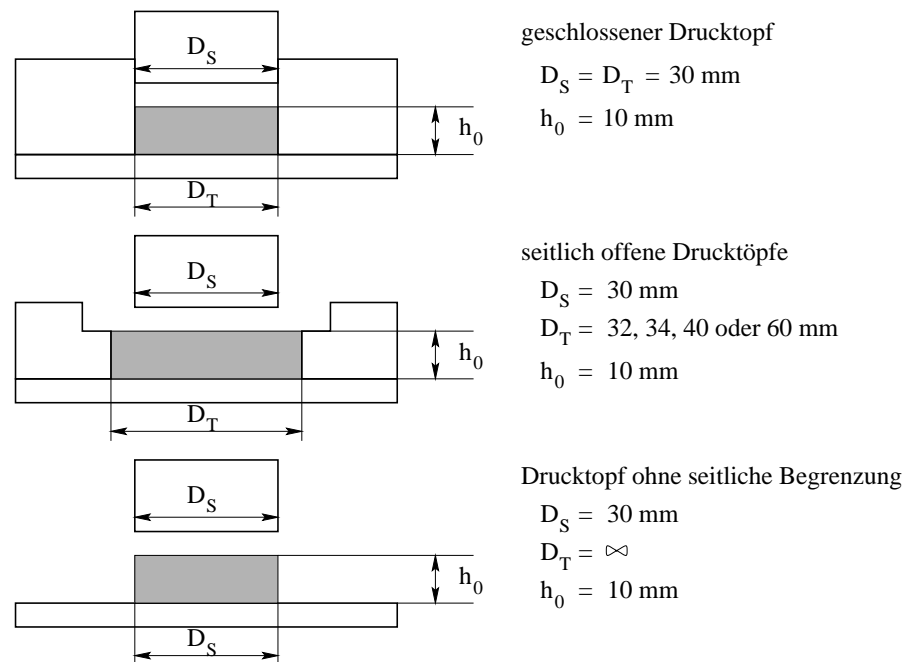


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der verwendeten Drucktopfgeometrien

Beanspruchungsvorgang, aber noch bei Formschluß des Stempels mit dem Material, wird der Plastikring vom Stempel in die Probe gedrückt und trennt somit das beanspruchte vom verdrängten Material.

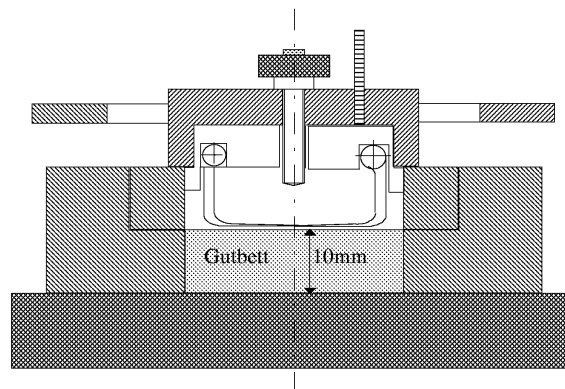


Abbildung 3.3: Glättwerkzeug zum gleichmäßigen Einfüllen des Probematerials

3.1.3 Versuchsablauf

Zur Festlegung der Probemasse für die Untersuchungen wurden im Vorfeld im geschlossenen Drucktopf mehrere Versuchsfüllungen im geschlossenen Drucktopf durchgeführt. Dabei wurde Probematerial locker in den Drucktopf eingefüllt und mit dem Glättwerkzeug, welches es ermöglicht alles Material oberhalb einer Gutbetthöhe von 10 mm abzuziehen, gleichmäßig. Dabei zeigte sich, vor allem bei der breiten Fraktion Kalkstein $< 50 \mu\text{m}$,

daß durch Brückenbildung des Materials beim Einfüllen Hohlräume entstehen, die stark schwankende Probemassen nach jedem Einfüllen ergeben. Deshalb wurde dazu übergegangen, das Probematerial beim Einfüllen leicht zu verdichten. Die dann erreichten mittleren Probemassen sind in Tabelle 3.1 dargestellt und bilden die Grundlage für alle folgenden Versuche. Es wird also bei den weiteren Versuchen immer die gleiche Probemasse eingefüllt und auf eine Gutbetthöhe von $h_0 = 10$ mm gleichmäßig leicht vorverdichtet.

Tabelle 3.1: Aus Vorversuchen ermittelte Probemasse m_0 für den Drucktopf $D_T = 30$ mm und die errechneten Schüttdichten ρ_0

Probematerial (Fraktion)	Probemasse m_0 in g Drucktopf $D_T = 30$ mm	Schüttdichte ρ_0 in g/cm ³
Kalkstein $< 50 \mu\text{m}$	7,62	1,08
Kalkstein 40-50 μm	8,44	1,19
Quarz 40-50 μm	8,32	1,18
Ballotini 40-50 μm	7,75	1,10

Um im Beanspruchungsraum direkt unter dem Stempel gleiche Anfangsbedingungen für alle Versuchskonfigurationen zu schaffen, werden die für den Drucktopf $D_T = 30$ mm festgelegten Probemassen für die verschiedenen Fraktionen auf die Volumina in den Drucktöpfen $D_T = 32, 34, 40$ und 60 mm umgerechnet, so daß sich für die Versuche in den verschiedenen weit geöffneten Drucktöpfen immer eine gleiche Schüttdichte für ein Probematerial ergibt. Im Drucktopf ohne Seitenwandung $D_T = \infty$ erfolgt das Einbringen des Probematerials, indem ein Stück Plastikrohr mit dem Innendurchmesser 30 mm auf der Grundplatte der Presse plaziert wird. Dieses wird dann möglichst gleichmäßig mit Probematerial (gleiche Probemasse wie für den Drucktopf $D_T = 30$ mm) gefüllt und der Stempel der Presse bis auf die 10 mm Ausgangshöhe des Gutbettes in das Plastikrohr hineingefahren. Danach wird das Plastikrohr über dem Stempel abgezogen und der eigentliche Beanspruchungsvorgang ohne seitliche Behinderung durchgeführt.

Vor den Versuchen wurde das Probematerial mit einem kleinen Riffelteiler in kleinere Portionen geteilt, um etwaigen Entmischungen vorzubeugen (außer bei den Versuchen mit Wasser als Zusatz, damit das Wasser nicht übermäßig wegtrocknet). Der Versuchsablauf ist dann:

- Einbau des Drucktopfes in die Presse und Einstellen der Versuchsparameter (maximale Kraft, Kraftzuwachs)
- Abwiegen des Probematerials, Einfüllen in den Drucktopf, Vergleichmäßigen mit der Glättvorrichtung auf eine Gutbetthöhe von $h_0 = 10$ mm
- Versuchsdurchführung, dabei Messung der Kraft-Weg-Kurve und der Versuchsdauer
- Trennen der im Beanspruchungsraum verbliebenen Masse von der verdrängten Masse und Auswiegen der Anteile
- Vorbereitung der gesamten Probe für die Partikelgrößenmessung

Bei der Durchführung der Versuche mit Wasser als Zusatzstoff wurde neben dieser Versuchsdurchführung beständig bei einem Teil des vorbereiteten Probematerials die Feuchte mit einem Sartorius Moisture Analyser überprüft.

3.2 Verwendete Materialien

3.2.1 Versuchsmaterialien

Als Untersuchungsmaterial kam hauptsächlich Kalkstein, aber auch Quarz und Glaskugeln (Ballotini) zum Einsatz. Die Auswahl erfolgte sowohl aus praktischen Belangen, als auch aus grundlagenorientierten Aspekten heraus. Kalkstein wurde als Standardmaterial verwendet, weil er billig, leicht zu handhaben und von großer industrieller Relevanz ist, wozu auch Quarz zu zählen ist. Ballotini sollen helfen, grundlegende Modellansätze zu überprüfen.

Zielstellung war die Untersuchung von ähnlich eng oder breit fraktionierten Ausgangsmaterialien. Die gewählten Fraktionen dafür sind <50 und $40-50\ \mu\text{m}$. Die Herstellung dieser Ausgangsmaterialien erfolgte auf der Grundlage einer entsprechend großen Menge Versuchsmaterial. Diese Versuchsmaterialien sind in Tabelle 3.2 zusammengefaßt beschrieben.

Tabelle 3.2: Materialien für die Herstellung der Ausgangsmaterialien

Kalkstein $<8\ \text{mm}$	Quarz $<100\ \mu\text{m}$	Ballotini (Glaskugeln)
Geomin Hermsdorf	STW Walbeck	Fa. Gempter Chemnitz
$\rho_{\text{rein}} = 2,72\ \text{g/cm}^3$	$\rho_{\text{rein}} = 2,64\ \text{g/cm}^3$	$\rho_{\text{rein}} = 2,44\ \text{g/cm}^3$
chemisch-mineralogische Zusammensetzung: Hauptbestandteil Calcit; Dolomit 3-4 %; Quarz ~ 1 %; Schichtsilikate: Talk < 1 %; Muskovite 0,1-0,2 %; Chloride in geringsten Anteilen	chemische Analyse: SiO ₂ 99 %, Al ₂ O ₃ 0,3 %, Fe ₂ O ₃ 0,05 %, CaO und MgO 0,1 %, Na ₂ O und K ₂ O 0,2 %, Glühverlust 0,25 %	Zusammensetzung: SiO ₂ 70-73 %, Na ₂ O und K ₂ O 13-15 %, CaO 8-11 %, MgO 3-5 %, Al ₂ O ₃ 0,5-2 %

Der Kalkstein $<8\ \text{mm}$ wurde in einer Siebkugelmühle $1000 \times 800\ \text{mm}$, Siebbespannung $200\ \mu\text{m}$, weiter zerkleinert. Das Mahlprodukt wurde auf einer Siebmaschine WAF 2/65x140/1 der Fa. Rhewum bei $100\ \mu\text{m}$ klassiert und das Feingut weiterverarbeitet. Dies erfolgte durch Sichtung mit dem Turboplex-Feinstsichter 50 ATP der Fa. Alpine. Der Trennschnitt lag bei $50\ \mu\text{m}$. Obwohl es sich bei den eingesetzten Apparaturen um sehr trennscharfe Klassierer handelt, haben die Fraktionen natürlich keine exakte obere und untere Partikelgrößenbegrenzung. Die enge Fraktion $40-50\ \mu\text{m}$ wurde durch Luftstrahlsiebung bei $40\ \mu\text{m}$ und Schwingsiebung mit einem Retsch-Vibrotronic Typ VE 1-Sieb bei $50\ \mu\text{m}$ hergestellt. Für Quarz gilt die gleiche Prozedur zur Herstellung der engen Fraktion.

Das Material Ballotini wurde ebenfalls versucht bei $50\text{ }\mu\text{m}$ mit dem Retsch-Vibrotronic Typ VE 1-Sieb zu fraktionieren. Allerdings stellte sich heraus, daß das vom Hersteller gelieferte Material den eigenen Anforderungen für eine Fraktion $40\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$ entsprach und eine Nachsiebung unnötig machte.

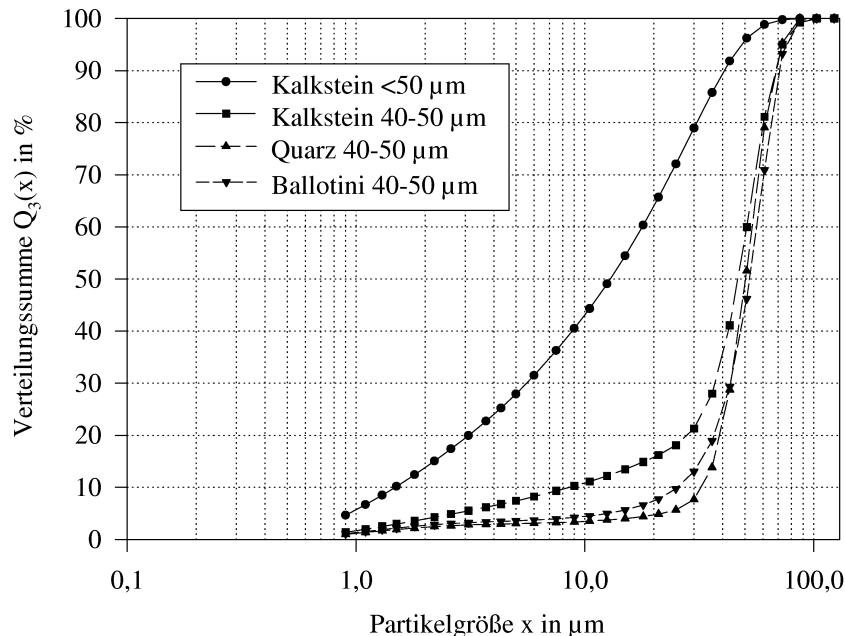


Abbildung 3.4: Partikelgrößenverteilungen der Ausgangsmaterialien Kalkstein, Quarz und Ballotini

In Abbildung 3.4 sind die Partikelgrößenverteilungen der verwendeten Ausgangsmaterialien Kalkstein, Quarz und Ballotini dargestellt. Die Messung der Partikelgrößenverteilung erfolgt über die Laserbeugungsmethode und es zeigt sich, daß vor allem bei der Siebfractionierung von Kalkstein, aber auch bei den Materialien Quarz und Ballotini eine geringe Trennschärfe der Siebe zu großen Fehlkornanteilen führt. So beträgt der Fehlunterkornanteil des über Siebung auf $40\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$ fraktionierten Kalksteins ca. 38 %. Aber auch bei den besser fraktionierbaren Materialien Quarz und Ballotini wurden immerhin noch Fehlunterkornanteile von über 20 % am Siebschnitt $40\text{ }\mu\text{m}$ ermittelt.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 3.5 zeigen die unterschiedliche Morphologie der Ausgangsmaterialien. Kalkstein und Quarz als vorgebrochene Materialien zeigen eine kantige Gestalt. Allerdings sehen die Kalksteinpartikel zerklüftet aus, während der Quarz dagegen sehr glatte Flächen aufweist. Ebenfalls ist gut zu erkennen, daß am Kalkstein noch viel feines Material angelagert ist. Dies erklärt auch die größere Breite in der Ausgangspartikelgrößenverteilung für die Fraktion $40\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$ gegenüber dem Quarz. Gleichfalls scheint das Agglomerationsverhalten bei Kalkstein ausgeprägter zu sein, da auch bei der Siebfractionierung im Luftstrahlsieb dieses feinste Material nicht abgetrennt werden konnte.

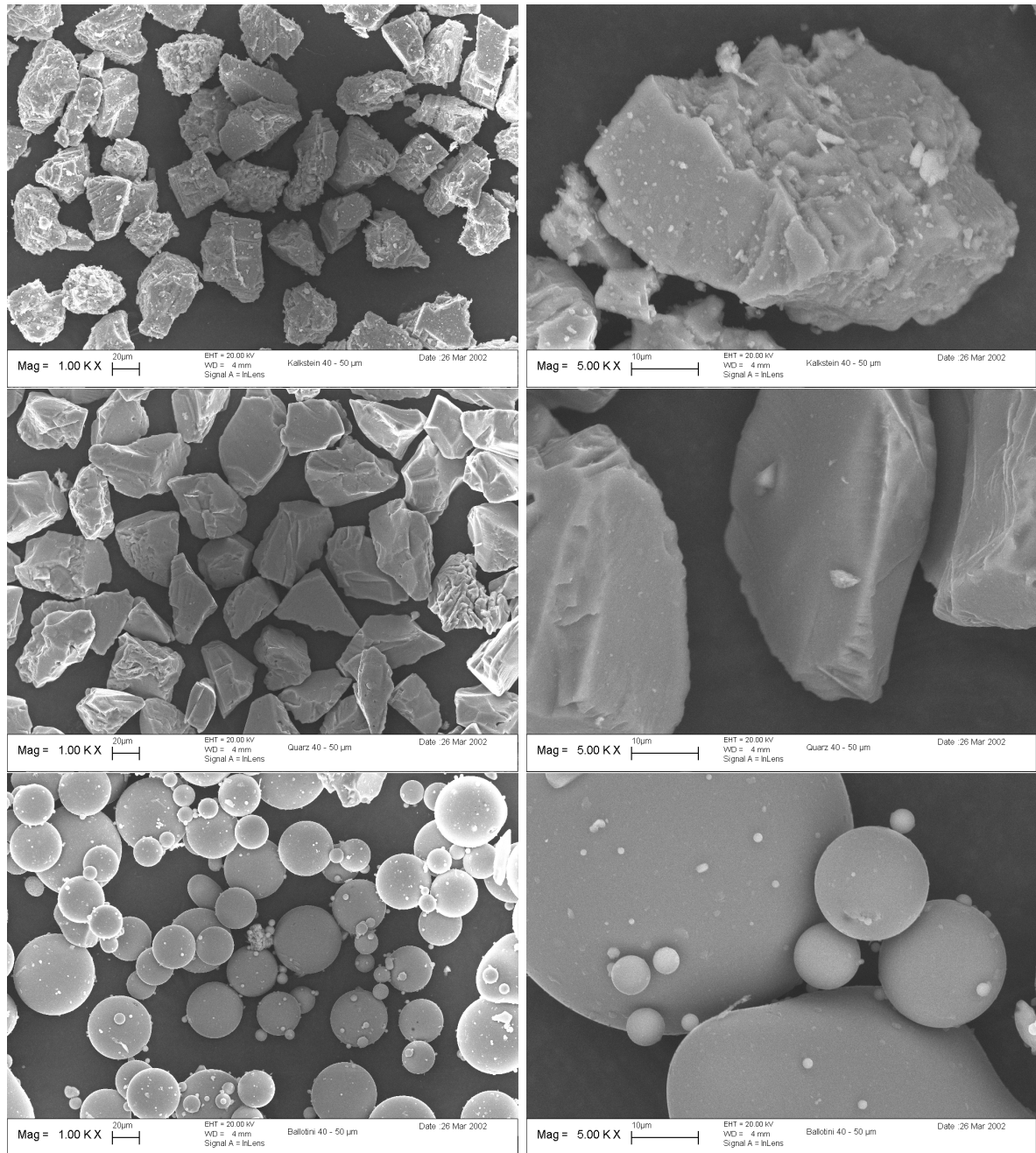


Abbildung 3.5: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Ausgangsmaterialien in den bei 40 und 50 μ m gesiebten Fraktionen für Kalkstein (oben) Quarz (mitte) und Ballotini (unten)

Die Ballotini besitzen einen nahezu runden Habitus. Die Abbildung 3.5 unten links zeigt aber eine sehr breite Verteilung der Kugelgrößen die der engen gemessenen Ausgangsverteilung der Ballotini in Abbildung 3.4 widerspricht. Bilder mit höherer Auflösung von der Oberfläche der Kugeln zeigt gebrochene Flächenbereiche und es steht zu vermuten, daß im Herstellungsprozeß die Glaskugeln feste Verbindungen untereinander ausgebildet haben, die weder in der Siebfraktionierung noch bei der Dispergierung in einer wäßrigen Suspension mit Ultraschall für die Partikelgrößenmessung aufgebrochen werden können.

Trotz der gezeigten Unterschiede in den Ausgangspartikelgrößenverteilungen für die Materialien wird die Bezeichnung der Fraktionen, wie sie durch die Siebung entstehen, weiterhin zur Kennzeichnung beibehalten. Kalkstein wird in den Fraktionen $<50\ \mu\text{m}$ und $40\text{-}50\ \mu\text{m}$ untersucht und Quarz und Ballotini liegen in der Fraktion $40\text{-}50\ \mu\text{m}$ vor.

3.2.2 Beschichtung mit Zusatzstoffen

Die Beladung c in g/m^2 bezieht die Masse des Zusatzstoffs (n-Hexansäure und Stearinsäure) auf die vom Pulver angebotene Oberfläche:

$$c = \frac{m_m}{S_m m}$$

Dabei sind m_m die Zusatzstoffmasse, m die Probemasse und S_m die spezifische Oberfläche des Probematerials. Um eine bessere Vergleichbarkeit hinsichtlich der Wirkungsweise der Mahlhilfsmittel zu erreichen, wird die Beladung c auf die Molmasse des Zusatzstoffs m_M bezogen und ergibt die Bedeckung c_M in mol/m^2 der Oberfläche des Probematerials mit dem Zusatzstoff:

$$c_M = \frac{m_m}{m_M S_m m}$$

Normalerweise erfolgt die Zugabe eines oberflächenaktiven Zusatzes (Mahlhilfsmittel) in der Zerkleinerungstechnik direkt zum Aufgabegut in eine Mühle. Dabei wirkt die Mühle dann als Mischer und das Mahlhilfsmittel verteilt sich durch die Beanspruchung gleichmäßig. Dabei kann durch die entstehende Wärme auch ein organisches Mahlhilfsmittel in seine Gasphase überführt werden, so daß eine noch intensivere Durchmischung erfolgt [43, 46]. Für die weiteren Untersuchungen wurde nun ein Verfahren gesucht, durch mechanisches Untermischen, ohne eine thermische Behandlung, eine gute Verteilung der Zusatzstoffe im Probenmaterial zu erreichen. Dabei galt zu beachten, daß sich auch die Partikelgrößenverteilung dabei nicht ändern darf, also durch das Mischen keine Zerkleinerung des Probematerials erfolgt.

Die Untersuchung dazu erfolgte in einem Ansatz von 2000 g Kalkstein $<50\ \mu\text{m}$ mit einer Zugabe von 0,5 Masse% n-Hexansäure. Vor der Zugabe der n-Hexansäure wurde der Kalkstein 15 Stunden bei $200\ ^\circ\text{C}$ im Labortrockenschrank getrocknet. Die Zugabe des Zusatzstoffs erfolgte einerseits durch Zutropfen mit einer Pipette und andererseits durch Besprühen mit einem Zerstäuber. In beiden Fällen wurde der Kalkstein portionsweise in

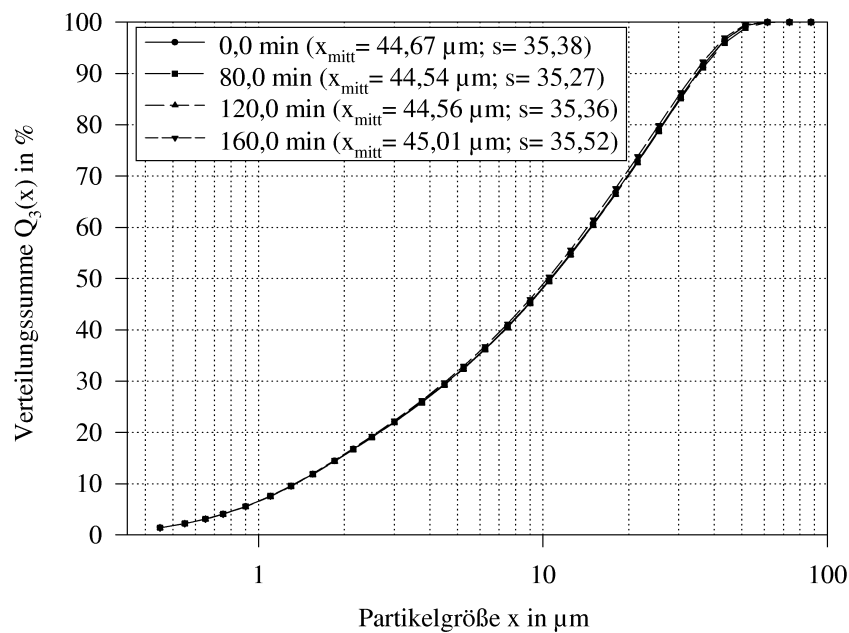


Abbildung 3.6: Partikelgrößenverteilungen nach dem Mischen von Kalkstein $<50 \mu\text{m}$ mit 0,5 Masse% n-Hexansäure

ein 5 Liter PE-Faß gegeben und zu jeder Portion die entsprechende Menge Zusatzstoff getropft oder gesprüht. In diesem Gefäß wurde der Kalkstein mit 5 Porzellanmahlkugeln (Durchmesser 20 mm) unterschiedlich lange auf dem Rollbock gemischt. Die Zugabe durch Zutropfen erzeugte auch nach dem Mischen noch sehr große Agglomerate, die durch ein $100 \mu\text{m}$ -Sieb gedrückt wurden. Danach wurde der gesamte Ansatz noch einmal gemischt. Im Ansatz, der durch Besprühen hergestellt wurde, entstanden keine Agglomerate. In Abbildung 3.6 sind die Partikelgrößenverteilungen nach verschiedenen Mischzeiten dargestellt. Grundsätzlich ist keine signifikante Änderung zu erkennen und die berechnete spezifische Oberfläche ist bei allen mit $S_m = 0,61 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ gleich.

Zur Charakterisierung des Erfolges bei der Zumischung der Zusatzstoffe diente die Thermogravimetrie (TG). Aus einem gemischten Ansatz Material mit Zusatzstoff wurden 5 Proben für die Untersuchung entnommen, mit dem Ziel, die Mischgüte des Zusatzstoffs im Material zu messen (siehe Tabelle 3.3). Gleichzeitig zur thermogravimetrischen Untersuchung wurde die differentielle Thermoanalyse (DTA) durchgeführt, um eine bessere Spezifizierung des Masseverlustes von Wasser und n-Hexansäure zu erhalten. Die Untersuchungen erfolgten in einem Gerät Shimadzu Thermal Analyser. Die Aufheizrate betrug 10 K/min bis zur Zieltemperatur von $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Einwaage betrug 30 mg .

Zur Bewertung der durch die Zugabe von n-Hexansäure zum Probenmaterial Kalkstein erreichten Eigenschaftsänderungen sind schüttgutmechanische Untersuchungen durchgeführt worden. Dabei wurden die Fließfähigkeit \dot{f}_c und der innere Reibungswinkel φ_i ermittelt. Die Untersuchungen wurden in einem Ringschergerät RST-01.01 der Firma Schulze in Wolfenbüttel oder, wenn nicht ausreichend Probenmaterial vorhanden war, in einer Ringscherzelle RO 200 nach PESCHL durchgeführt. Grundsätzlich liefern beide Geräte vergleichbare Werte [54]. In Abbildung 3.7 sind die für Kalkstein der verwendeten Frak-

Tabelle 3.3: Thermogravimetrische Analyse des mit n-Hexansäure gemischten Kalksteins (Einwaage n-Hexansäure 0,5 Masse%)

Probe	$\Delta m_{ges.}$ in %	Δm_{Wasser} in %	$\Delta m_{Hexans.}$ in %	$\sqrt{s^2}$
betropft (1)	-0,656	-0,096	-0,556	
(2)	-0,486	-0,157	-0,327	
(3)	-0,591	-0,112	-0,478	
(4)	-0,567	-0,155	-0,403	
(5)	-0,473	-0,099	-0,373	
			ø -0,4274	0,090
besprüht(1)	-0,613	-0,169	-0,441	
(2)	-0,599	-0,108	-0,491	
(3)	-0,611	-0,109	-0,500	
(4)	-0,481	-0,094	-0,387	
(5)	-0,582	-0,103	-0,479	
			ø -0,4596	0,045

Δm -Masseverlust

tionen in Abhängigkeit der Zugabe von n-Hexansäuren ermittelten Kennwerte dargestellt.

3.3 Versuchsauswertung

3.3.1 Effektiv beanspruchtes Probenvolumen, Energieabsorption und Verdichtung

Der Preßdruck p ist die auf die Stempelfläche A bezogene Preßkraft F . Der Bezug auf die Stempelfläche erzeugt ein effektiv beanspruchtes Probenvolumen. Bei offenen Drucktöpfen wird dadurch das zusätzlich eingefüllte Probematerial nicht mit in die Auswertung einbezogen und charakterisiert nur die seitliche Behinderung gegen das Ausfließen des Materials. Es wird angenommen, daß die Verdichtung und Zerkleinerung nur im effektiv beanspruchten Volumen direkt unter dem Stempel erfolgt.

Die Energieabsorption ergibt sich aus der Integration der gemessenen Kraft-Weg-Kurve. Eine Kraft-Weg-Kurve setzt sich aus einer Belastungskurve F_p und einer Entlastungs- oder Rückdehnungskurve F_e zusammen. Die Belastungskurve verläuft von der Anfangskraft $F=0$ bis zur maximalen Preßkraft F_{max} . Die Entlastungskurve läuft von der Maximalkraft F_{max} bis zu $F=0$ zurück. Für die Berechnung der Energieaufnahme durch das Gutbett wird die Fläche unter der Entlastungskurve F_e von der der Belastungskurve F_p abgezogen:

$$E = \int_0^{s_p} (F_p - F_e) ds$$

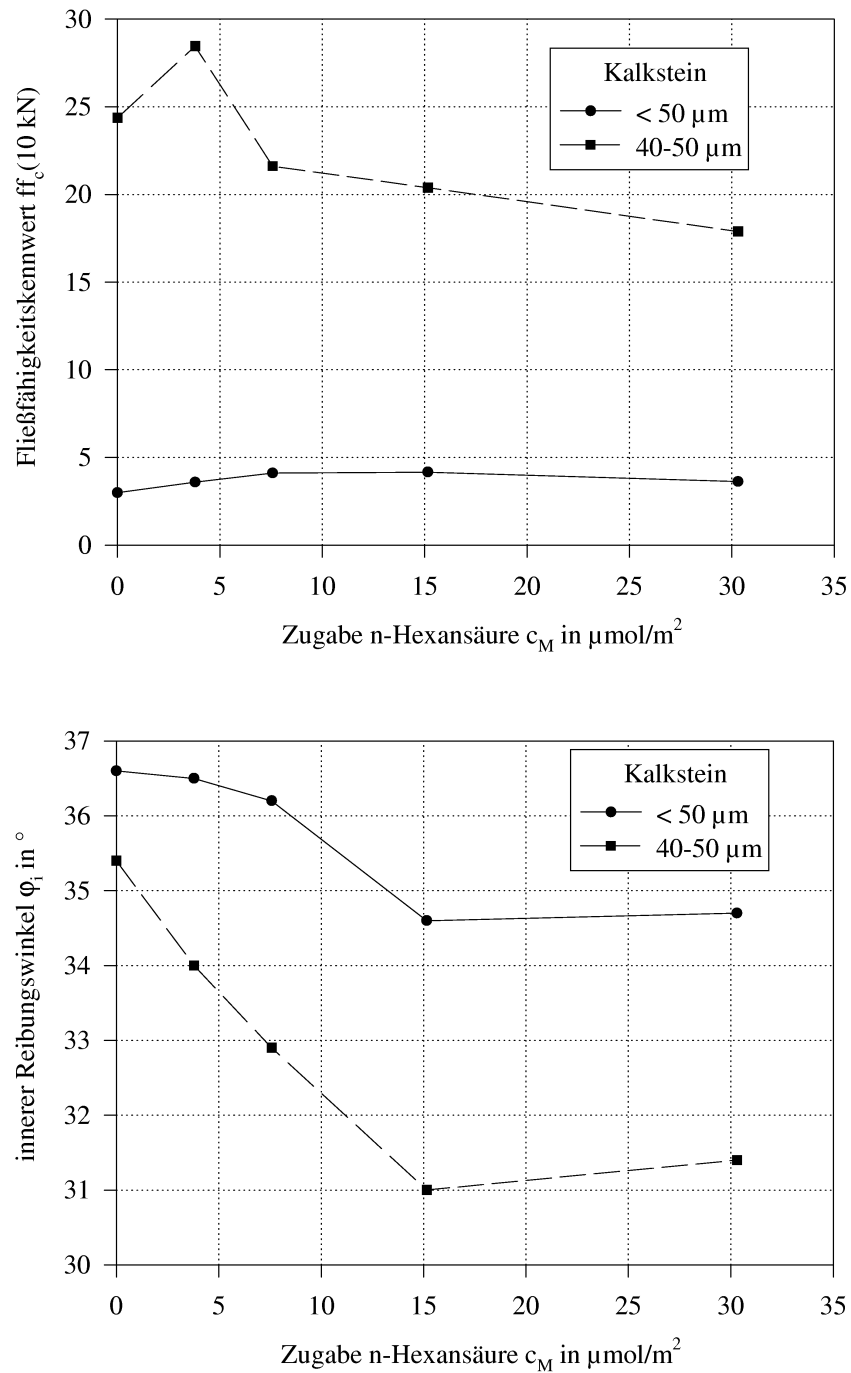


Abbildung 3.7: Schüttgutmechanische Kennwerte Fließfähigkeit ff_c (links) und innerer Reibungswinkel φ_i in Abhängigkeit von der Zugabe an n-Hexansäure

Die volumenbezogene Energieabsorption erhält man, wenn man die errechnete Energieaufnahme auf ein zu betrachtendes Probenvolumen bezieht. Das verwendete Meßprogramm errechnet die volumenbezogene Energieabsorption, indem es das Probenvolumen unter dem Stempel vor der Belastung zugrunde legt:

$$E_V = \frac{E}{V_0}$$

In gleicher Art kann man eine massebezogene Energieabsorption betrachten. Da es sich um einen Verdichtungsprozeß handelt, ist es sinnvoll, den Massebezug herzustellen, da sich das Volumen, im Gegensatz zu kompakten Körpern, ändert:

$$E_m = \frac{E}{m}$$

Dabei können verschiedene Bezugsmassen betrachtet werden. Bezieht man sich nur auf die Masse unter dem Stempel vor der Beanspruchung, wird es durch m_0 beschrieben. Gleichfalls kann man die Masse m_p betrachten, die nach der Beanspruchung unter dem Stempel verblieben ist.

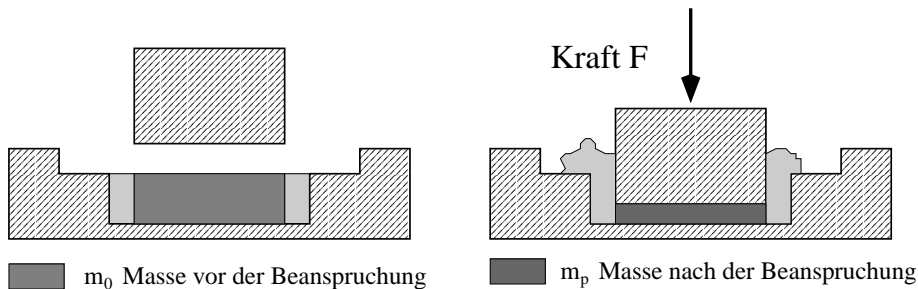


Abbildung 3.8: Massebezüge m_0 und m_p für die Beanspruchung in seitlich offenen Drucktöpfen

Die Verdichtung beschreibt die Volumenreduzierung des Pulverhaufwerkes während des Pressens. Eine Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Materialien wird einerseits durch den Bezug auf die Anfangsdichte und andererseits durch den Bezug auf die Reindichte erreicht.

$$\Theta = \frac{\rho - \rho_0}{\rho_{rein} - \rho_0}$$

Dabei bedeuten ρ_0 die Schüttdichte vor der Beanspruchung (siehe Tabelle 3.1) und ρ die Dichte des Materials unter dem Preßstempel nach der Beanspruchung. Da die Dichte ρ_∞ für eine Preßdruck $p \rightarrow \infty$ für das Material nicht bekannt ist, wird hierfür die Reindichte ρ_{rein} (siehe Tabelle 3.2) verwendet.

3.3.2 Partikelgrößenanalyse und Oberflächenmessung

Die Partikelgrößenanalysen wurden einheitlich mit der Laserbeugungsapparatur HELOS-RODOS der Fa. Sympatec durchgeführt. Voruntersuchungen hatten gezeigt, daß diese Methode für die genannten Zwecke geeignet ist und es gelingt, auch bei sehr stark hydrophobierten Materialien die Messungen durchzuführen [55]. Es wurde auch festgestellt, daß nur bei Einsatz von Stearinsäure als Zusatzstoff zusätzlich ein hydrophilierendes Mittel (WON 100) angewendet werden muß. Bei allen anderen Zusatzstoffen wurde die Messung in einer wäßrigen Suspension unter Zugabe von Tetranatriumpyrophosphat ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$; $m_M = 446 \text{ g/mol}$) in einer Konzentration von 1 g/l nach externer Ultraschallbehandlung bis zum Dispergierende durchgeführt. Die externe Ultraschallbehandlung erfolgte mit einem Gerät Badelin Sono Plus HD 100 mit einer Intensität von 50% der maximalen Amplitude des Geräts, d.h. ca. 100 W Leistungseintrag. Die Partikelgrößenmessungen erfolgten in einem Meßbereich von $0,9\text{-}170,0 \text{ }\mu\text{m}$. Meßergebnis ist die Partikelgrößenverteilung, einige Quantile sowie die aus dem -1. Moment der Verteilung berechnete spezifische Oberfläche S_m (Kugelform der Partikel wird dabei vorausgesetzt).

Kapitel 4

Versuchsergebnisse und Bewertung

Die Ergebnissdarstellung erfolgt mit dem Ziel, die Erkenntnisse aus der Literatur in eine Bewertung mit einfließen zu lassen. Hauptsächlich sind diese einerseits die bei Beanspruchung seitlich offener Gutbetten mit unterschiedlichen Beanspruchungsgeometrien durch SCHUBERT und anderen [1, 18, 27, 28] und andererseits die bei der idealisierten Betrachtung der Beanspruchung in einem geschlossenen Gutbett gefundenen Ergebnisse durch SCHÖNERT und seine Mitarbeiter [6, 8, 9, 10, 11, 14, 15].

Die eigenen Untersuchungen beinhalten Betrachtungen zur Beanspruchung von seitlich geschlossenen, wie auch von seitlich offenen Gutbetten. Da die Untersuchungen sich auf die Wirkungsweise eines Zusatzstoffs beziehen und die starke Vermutung besteht, daß die Wirkung des Zusatzstoffs vornehmlich in der Beeinflussung der Partikelbeweglichkeit zu suchen ist, ist es fast selbstverständlich, nicht nur die Beanspruchung in einem geschlossenen System zu untersuchen, bei dem das Gutbett nur verdichtet wird, sondern auch bewußt dem Material die Möglichkeit zu bieten, sich durch eine seitliche Öffnung der Beanspruchung zu entziehen.

Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt in einer dreigeteilten Form. Im ersten Abschnitt werden die grundlegenden Meßergebnisse, wie die Kraft-Weg-Kurven, die Masseverdrängung, die erreichten Gutbetthöhen nach der Beanspruchung und die Partikelgrößenverteilungen dargestellt. Die folgenden Abschnitte behandeln die abgeleiteten Größen Energieabsorption und Oberflächenzuwachs für die beiden größeren Versuchsfelder Kalkstein 40-50 μm und <50 μm , als auch für sowie die ergänzenden Untersuchungen mit Variation des Zusatzstoffes und des Versuchsmaterials. Zuletzt werden weitere Phänomene der Beanspruchung der Gutbetten, wie die Verdichtung, die Partikelgrößenverteilung der erhaltenen Produkte und die Festigkeit der bei der Beanspruchung entstehenden Agglomerate, dargestellt und bewertet.

4.1 Beanspruchung von Gutbetten

4.1.1 Kraft-Weg-Kurven

Mit der Betrachtung der Kraft-Weg-Kurven können erste qualitative Aussagen über die Vorgänge während der Gutbettbeanspruchung in geschlossenen und seitlich offenen Konfigurationen getroffen werden. Bei der Beanspruchung von Gutbetten treten Umordnungs- und Zerkleinerungsvorgänge auf. Diese beiden Vorgänge sind die hauptsächlichen Reaktionen des Gutbettes auf die Belastung. Desweiteren wird auf die Belastung noch mit einer elastischen Deformation des Gutbettes und der Partikel darin entsprochen.

Die Kraft-Weg-Kurven beschreiben den durch die Preßkraft F zurückgelegten Preßweg s . Für die hier einheitliche Betrachtung eines konstanten Durchmessers des zugrundegelegten Beanspruchungsraumes mit dem Durchmessers des Druckstempels $D_S = 30$ mm widerspiegelt der zurückgelegte Preßweg unmittelbar die Volumenänderung im Beanspruchungsraum. Im geschlossenen Drucktopf ist diese Volumenänderung auf die massekonstante Umordnung der Partikel, also die Verdichtung, sowie die Zerkleinerung zurückzuführen. Die seitliche Wandung verhindert, daß sich das Material der Beanspruchung entziehen kann. Werden die seitlichen Wände dagegen schrittweise zurückgesetzt, kann Material auf die Beanspruchung reagieren, indem es sich aus dem Beanspruchungsraum bewegt. Die Volumenänderung durch die Umordnungsvorgänge beinhalten dann nicht nur eine massekonstante Verdichtung, sondern auch einen radialen Masseaustrag, der durch einen größeren Preßweg in den Kraft-Weg-Kurven wiedergegeben wird. Die Fläche der Hysterese, die die Belastungskurve und die Entlastungskurve in den Kraft-Weg-Kurven bilden, ist die vom Gutbett aufgenommene Energie und wird als massebezogene Energieabsorption in Abschnitt 4.2 näher betrachtet.

Grundsätzliche Einflußfaktoren auf die Umordnung und Zerkleinerung, d.h. die Lage und die Form der Kraft-Weg-Kurven, sind nach BUSS, HANISCH und SCHUBERT [27], HANISCH [18], sowie HANISCH und SCHUBERT [28] die Geometrie des Beanspruchungsraumes, vor allem die seitliche Behinderung, gemeinsam mit der inneren und äußeren Reibung des Gutbettes. Bei anderen Untersuchungen in geschlossenen Drucktöpfen durch MÜLLER [10], SCHÖNERT und MÜLLER [11], REICHARD [14] sowie LIU [15] sind die granulometrischen Eigenschaften, der Wassergehalt des Gutbettes und das Verformungs- und Bruchverhalten der Partikel im Gutbett prägend für die Verdichtung und die Hysterese zwischen Be- und Entlastungskurve. Die Kraft-Weg-Kurven der eigenen Untersuchungen geben durch die Wahl von offenen und geschlossenen Beanspruchungssystemen und die Zugabe von Zusatzstoffen, die die schüttgutmechanischen Eigenschaften verändern, viele dieser genannten Einflüsse auf die Beanspruchung von feinkörnigen Materialien im Bereich $< 50 \mu\text{m}$ wieder.

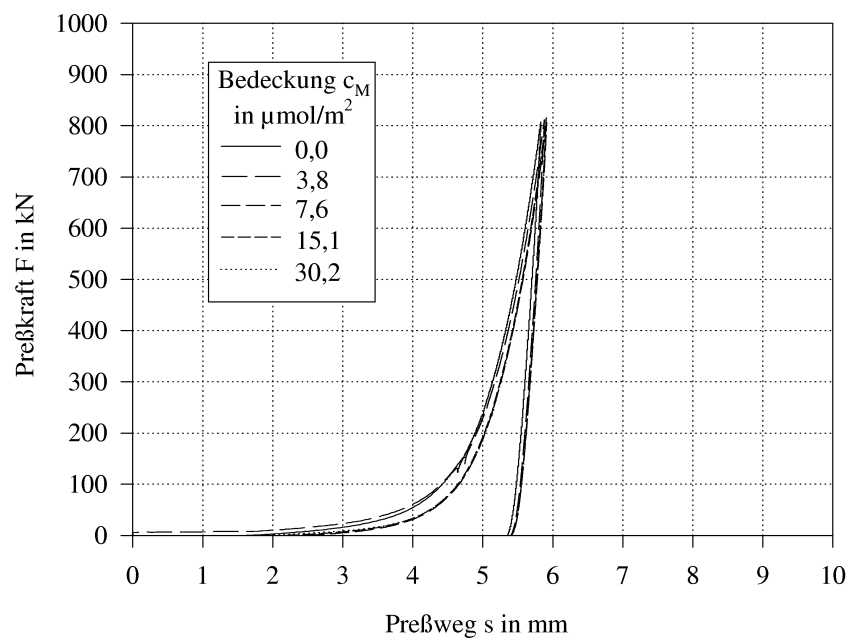
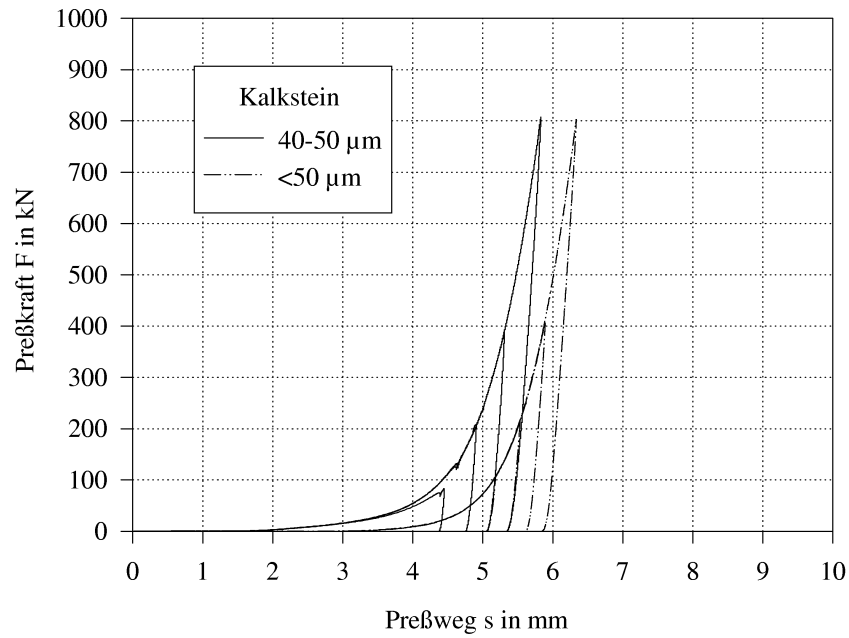


Abbildung 4.1: Kraft-Weg-Kurven der Beanspruchung im geschlossenen Drucktopf $D_T = 30$ mm für die Fraktionen Kalkstein 40-50 und <50 μm (oben) und Einfluß der Zugabe von n-Hexansäure (Kalkstein 40-50 μm , $D_T = 30$ mm) (unten)

Der Verlauf der Kraft-Weg-Kurven im geschlossenen Drucktopf entspricht ausnahmslos den in der Literatur angegebenen, sowohl denen in Literatur über Pulververdichtung in der Keramik [36, 37], Pulvermetallurgie [34, 56] und Pharmazie [29, 30], als auch denen der Literatur über die Beanspruchung von Gutbetten [10, 11, 18]. Die Kurven steigen im Anfangsbereich flach an und werden zu hohen Kräften hin immer steiler. Die Partikelgrößenverteilung und Zusatzstoffe ändern diesen progressiv steigenden Verlauf nicht (Abbildung 4.1). Der größere zurückgelegte Preßweg s der breiten Fraktion Kalkstein $< 50 \mu\text{m}$ resultiert dabei aus der geringeren Einwaage an Probematerial. Durch die geringere Schüttdichte müßte das Material schon beim Einfüllen stärker vorverdichtet werden um, auf die gleiche Einwaage m_0 und Anfangsdichte ρ_0 wie bei der engen Fraktion $40\text{--}50 \mu\text{m}$ zu kommen. Dies wurde aber vermieden, um keine inhomogene Vorverdichtung während des Einfüllvorgangs zu provozieren.

Abbildung 4.1 zeigt auch die Kraft-Weg-Kurven bei variierenden Preßkräften. Bemerkenswert ist, daß alle Belastungskurven für die einzelnen Preßkräfte übereinander verlaufen und auch die Wiederholungen bei jeder Belastung gleiche Kurvenverläufe liefern. Erstens folgt daraus, daß bei gegebener Aufgabe der Verlauf des Druckanstiegs bis zum Erreichen der jeweiligen vorgegebenen maximalen Preßkraft gleich ist. Somit kann jedem Versuch bis zu einer vorgegebenen Preßkraft eine bestimmte Verdichtungssituation zugeordnet werden. Zweitens ist die Reproduzierbarkeit eindeutig gegeben. Drittens folgt, daß die Einfüllprozedur für das Probematerial eine gleichmäßige Verteilung im Drucktopf ermöglicht.

Der Einfluß der n-Hexansäure ist im geschlossenen Drucktopf erwartungsgemäß gering. Mit steigender Zugabe verkleinert sich die Hysterese der Kraft-Weg-Kurve. Der zurückgelegte Preßweg für die vorgegebene Maximalkraft ändert sich durch den Zusatzstoff nicht wesentlich. Es kann also davon ausgegangen werden, daß die Verdichtung durch die n-Hexansäure nicht entscheidend vergrößert werden kann, aber der Verdichtungs Vorgang erleichtert wird.

In Abbildung 4.2 ist der Einfluß der seitlichen Drucktopföffnung auf die Kraft-Weg-Kurven dargestellt. Die Unterschiede zwischen den Belastungskurven sind sofort erkennbar. Definiert man jene Höhe, bei der die gemessene Preßkraft sich von Null zu unterscheiden beginnt als Anfangshöhe des Gutbetts, so würde sich diese Höhe, aufgrund der Verdrängung der Partikel seitlich aus der Beanspruchungszone, im betrachteten Fall von ca. 8,3 mm im geschlossenen Drucktopf $D_T = 30 \text{ mm}$ über ca. 7 mm im Drucktopf $D_T = 32 \text{ mm}$ bis auf ca. 2 mm im seitlich völlig offenen Drucktopf reduzieren. Die Hysterese der Kraft-Weg-Kurve, d.h. die Energieaufnahme, verkleinert sich deutlich, wenn der Drucktopfdurchmesser größer wird. In einem größer werdenden Drucktopf wird mehr Material aus der Beanspruchungszone heraus verdrängt, so daß bei Belastung mit hohen Kräften nur noch ein geringer Teil der ursprünglich eingefüllten Masse Energie umsetzen kann.

Der Einfluß des Zusatzstoffs n-Hexansäure bis zur Konzentration $c_M = 60,4 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ auf die Beanspruchung von Kalkstein $40\text{--}50 \mu\text{m}$ im Drucktopf $D_T = 32 \text{ mm}$ ist in Abbildung 4.2 unten dargestellt. Eine geringe Menge des Zusatzstoffs erschwert die Masseverdrängung, also die Verschiebung der Kraft-Weg-Kurven zu größeren Preßwegen hin, denn die Kurve mit der niedrigen Zusatzstoffkonzentration $c_M = 3,8 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ liegt links von jener ohne Zusatzstoff.

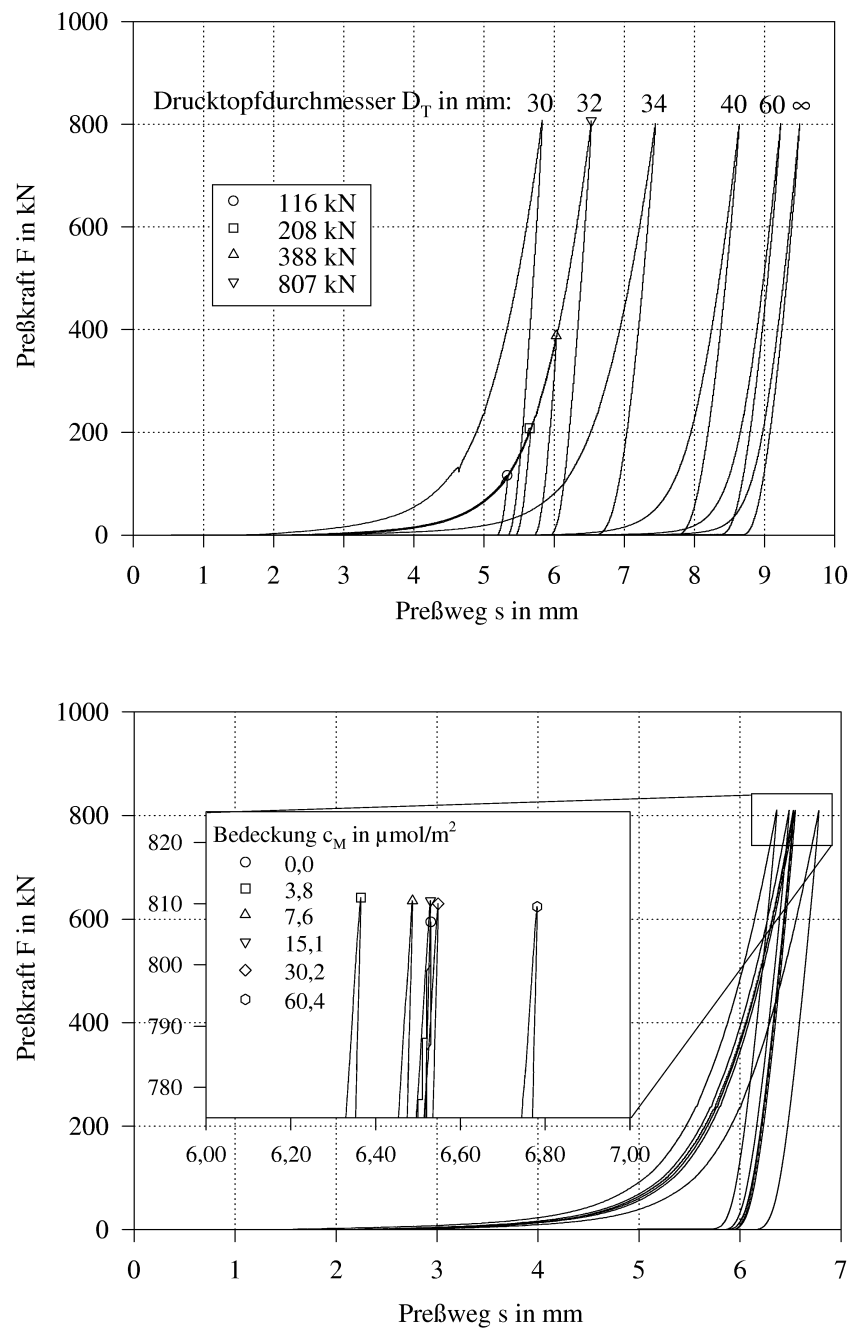


Abbildung 4.2: Einfluß der Drucktopföffnung auf die Kraft-Weg-Kurven (oben) und Einfluß von n-Hexansäure im Drucktopf $D_T = 32$ mm (unten) (Kalkstein 40-50 μm)

Steigt die Konzentration weiter an, zeichnet sich eine erleichterte Partikelbewegung durch den Zusatzstoff (Bewegung der Kraft-Weg-Kurven nach rechts) ab. Da im Drucktopf $D_T = 32$ mm die Seitenbehinderung besonders groß ist (Öffnungsspalt nur 1 mm), führt die Überlagerung des radialen Materialstroms aus dem Beanspruchungsvolumen und des vertikalen Stroms entlang der Drucktopfwand zu einem größeren Stau und ist als Ursache für diesen Effekt zu vermuten, da eigentlich die Fließfähigkeit des Materials Kalkstein $40\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$ mit $c_M = 3,8\text{ }\mu\text{mol}/\text{m}^2$ n-Hexansäure größer als bei den höheren Zugabemengen ist (vgl. Abbildung 3.7). Bei weiterer seitlicher Öffnung vergrößert die Zugabe von n-Hexansäure grundsätzlich den Preßweg bei allen eingesetzten Materialien.

Bei allen Untersuchungen ist zu erkennen, daß sich während der Entlastungsphase ein Preßling von der Höhe h_p bei maximal anliegender Preßkraft auf die Endhöhe h_e dehnt. Diese Rückdehnung ist einerseits auf eine reversible, d.h. elastische Verformung des Gutbettes, und andererseits auf eine irreversible Umordnung zurückzuführen. Das Auftreten dieser irreversiblen Umordnung der Preßlinge in der Rückdehnungsphase wurden auch schon in der Literatur [10, 14, 29] dargestellt.

Die Entlastungskurve erfaßt die Rückdehnung in axialer Richtung. Der lineare Verlauf der Entlastungskurve im Bereich hoher Kräfte weist auf eine vorwiegend elastische Rückdehnung hin. Die starke Krümmung im unteren Bereich, besonders ausgeprägt beim offenen Drucktopf oder höherer vorangegangener Belastung, kann nicht eindeutig geklärt werden. Bei der Versuchsdurchführung mit hohen Preßdrücken wurden radiale Risse in den Preßlingen beobachtet (Abbildung 4.3). Ob diese Risse während des Preßvorganges schon vorhanden sind und den Verlauf der Kraft-Weg-Kurven beeinflussen, konnte nicht festgestellt werden. Es wird aber angenommen, daß diese Risse aufgrund von Druck- und Dichtegradienten im Gutbett und den daraus resultierenden Spannungsgradienten erst bei der Entlastung des Gutbetts auftreten und maßgeblich die starke Krümmung im niedrigen Kraftbereich bei der Entlastungskurve prägen.

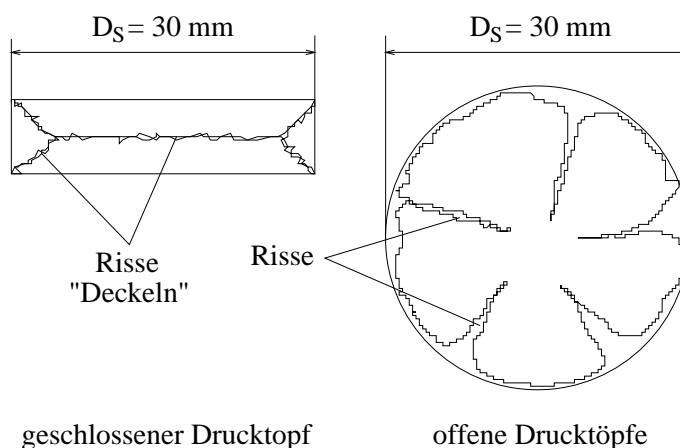


Abbildung 4.3: Schematische Darstellungen der Risse, die ein Gutbett nach der Beanspruchung aufweisen kann (links: Querschnitt für den geschlossenen Drucktopf; rechts: Draufsicht für offene Drucktöpfe)

Die bisher betrachteten Kraft-Weg-Kurven in den offenen Drucktöpfen zeigen, den Effekt der Masseverdrängung eingerechnet, den bekannten gleichmäßig progressiven Verlauf

der Preßkraft über dem Stempelweg. Der Masseaustrag aus dem betrachteten Beanspruchungsraum heraus erfolgt bei kleinen Kräften mengenmäßig entsprechend der Öffnungsweite des Drucktopfes. Danach ist ein Preßling vorhanden, der bei weiterem Kraftanstieg ähnlich dem im geschlossenen Drucktopf verdichtet wird. Ein Masseaustrag findet kaum noch statt, nachdem sich in Abhängigkeit des Drucktopfdurchmessers eine Gleichgewicht eingestellt hat (siehe Abschnitt 4.1.2). Untersuchungen haben gezeigt, daß selbst für variierende Anfangsmassen im Beanspruchungsraum die unter dem Stempel verbliebene Masse nach der Beanspruchung nahezu konstant ist [57]. Es existiert also so etwas wie eine Einzugsbedingung für die Versuche in den offenen Drucktöpfen.

Bei Zugabe von n-Hexansäure in Mengen größer $c_M > 67,8 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ergibt sich bei den Versuchen im Drucktopf $D_T = 32 \text{ mm}$, daß vom bekannten Verlauf der Kraft-Weg-Kurven abgewichen wird. Abbildung 4.4 zeigt, daß sich bei niedrigen Kräften das Gutbett nach den beschriebenen Mechanismen verhält. Mit der Masseverdrängung, entsprechend dem Drucktopfdurchmesser und den durch den Zusatz veränderten Schüttguteigenschaften, bildet sich ein Preßling heraus, der bis zu einer Kraft von ca. 350 kN beansprucht wird. Danach wird bei weiterer Belastung die Preßlingsfestigkeit überschritten und das Material entzieht sich wieder durch seitliche Bewegung aus dem Beanspruchungsraum heraus der weiteren Belastung. Bemerkenswert ist, daß im Anfangsbereich die Kraft-Weg-Kurven bei allen Zugabemengen n-Hexansäure nahezu gleich verlaufen. Die Kraft, bei der die Preßlingsfestigkeit überschritten wird, sinkt dagegen mit der Zugabemenge n-Hexansäure leicht ab, wie auch der Bereich des erhöhten Masseaustrags (siehe Abschnitt 4.1.2) anwächst. Zu erkennen ist aber auch, daß sich der erreichte maximale Preßweg bei den zwei größten Zugabemengen wieder auf einen konstanten Wert einpegelt, also auch hier ein Grenzwert erreicht wird.

Der Einfluß des Zusatzstoffs n-Hexansäure wurde bisher immer auf die Bedeckung c_M in $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ bezogen. Dies suggeriert auch bei hohen Zugaben von n-Hexansäure, daß damit lediglich eine Veränderung auf der Oberfläche der Partikel hinsichtlich der Partikelkontakteigenschaften bewirkt wird. Die Bedeckung $c_M = 178,0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ n-Hexansäure besitzt in der Fraktion Kalkstein $< 50 \mu\text{m}$ aber einen Volumenanteil von ca. 10 % und es ist zu vermuten, daß nicht nur die Oberfläche des Kalksteins durch die chemischen Eigenschaften beeinflusst werden, sondern desgleichen die mechanischen Eigenschaften der n-Hexansäure Einfluß auf den Beanspruchungsvorgang haben. Unter dieser Maßgabe kann davon ausgegangen werden, daß der Einfluß der Zusatzstoffe sich nur solange auf die Änderung der Partikelwechselwirkungen beschränkt, wie das Pulverhaufwerk noch Porosität aufweist und die Kraftübertragung grundsätzlich über die Kontaktstellen der Partikel stattfindet. Geht die Porosität mit steigender Belastung gegen Null, macht sich der hohe Volumenanteil des Zusatzstoffes derart bemerkbar, daß er unmittelbar zur Kraftübertragung beitragen muß. Resultat ist, daß bei Belastung eines dichten Preßlings die Reaktion auf die Belastung im seitlichen Ausweichen liegt. Das heißt, daß der Zusatzstoff einen "Schmierfilm" zwischen den Partikeln erzeugt, der bei niedrigen Preßdrücken die Scherfestigkeit vermindert, die dann mit zunehmender Verdichtung wieder ansteigt und letztlich den Zustand eines ungeschmierten Systems erreicht. Dieser Effekt ist aber nur bei Zugabe von n-Hexansäure zu finden.

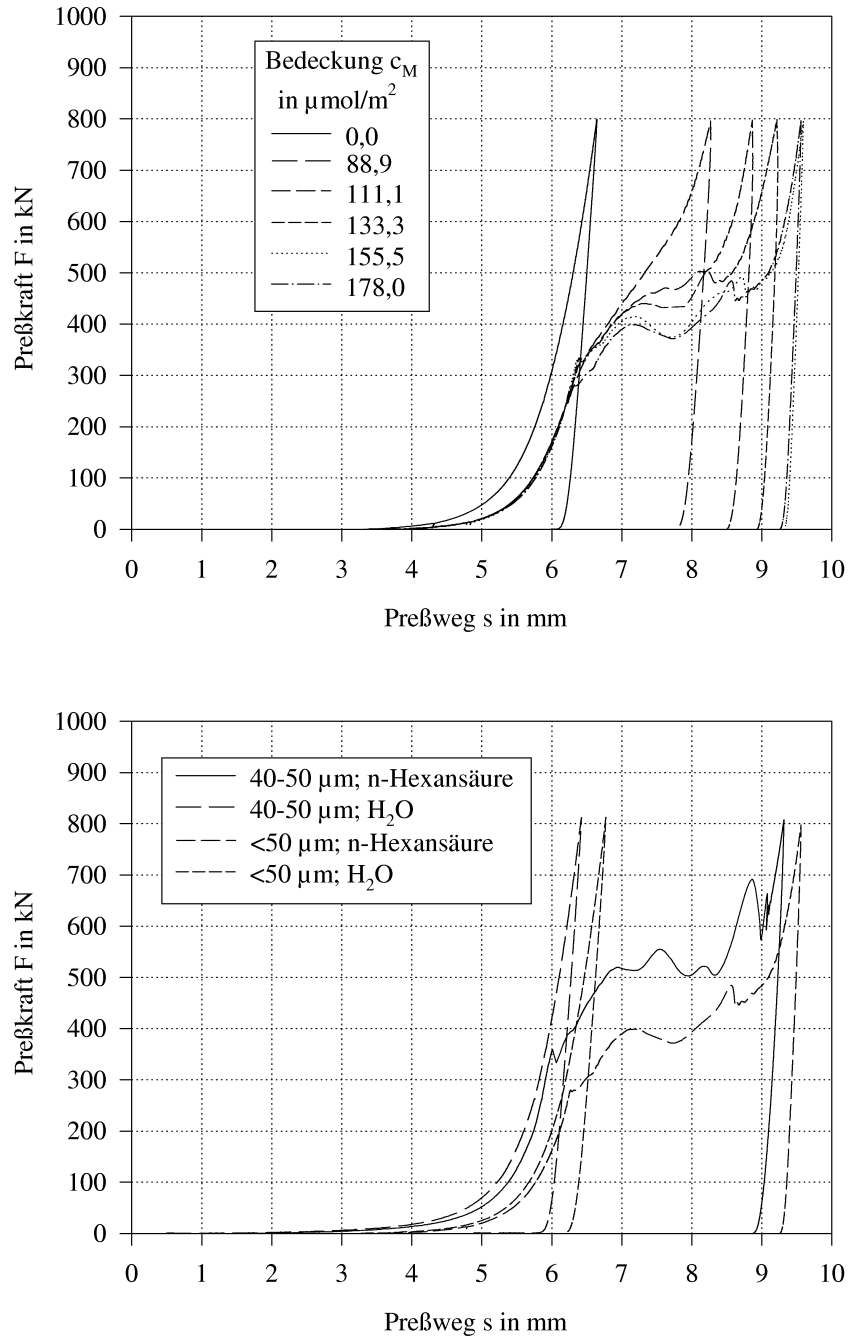


Abbildung 4.4: Kraft-Weg-Kurven der Beanspruchung von Kalkstein $<50 \mu\text{m}$ mit n-Hexansäure $c_M > 88,9 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ im Drucktopf $D_T = 32 \text{ mm}$ (oben) und Beanspruchung von Kalkstein 40-50 und $<50 \mu\text{m}$ mit 10 Volumen% Zusatzstoff ($D_T = 32 \text{ mm}$) (unten)

Abbildung 4.4 zeigt die Kraft-Weg-Kurven für die Beanspruchung im Drucktopf $D_T = 32$ mm für Kalkstein $< 50 \mu\text{m}$ und $40\text{--}50 \mu\text{m}$ bei Zugabe von jeweils 10 Volumen% n-Hexansäure und Wasser. Während sich der oben beschriebene Effekt auch bei den Versuchen mit Kalkstein $40\text{--}50 \mu\text{m}$ mit n-Hexansäure zeigt, bleiben die Kraft-Weg-Kurven bei den Versuchen mit Wasser gleichmäßig progressiv. D.h. die Art des Zusatzes spielt ebenfalls eine Rolle. n-Hexansäure als oberflächenaktiver Zusatzstoff kann die Oberflächen der Partikel hydrophobieren und den Zusammenhalt der Partikel im Preßling wesentlich verringern. Nur dadurch ist es möglich, die Preßlingsstruktur bei hohen Kräften wieder zu zerstören und einen weiteren Masseaustrag zu erzeugen. Dagegen ist aus der Trockenpreßtechnik bekannt, daß Wasser, auch in geringen Mengen wie hier, die Preßlingsfestigkeit steigert [37]. Somit kann auch bei Erreichen eines dichten Preßlings im seitlich offenen Drucktopf das Gefüge durch weitere Belastung nicht zerstört werden und das System reagiert nicht durch seitliche Bewegung auf die Preßkraft.

4.1.2 Masseverdrängung und Gutbetthöhen

Bei der Untersuchung der Beanspruchung seitlich offener Gutbetten ist eine Bewertung des Masseanteils, der sich durch seitliche Bewegung aus dem betrachteten Beanspruchungsraum heraus der Belastung entziehen kann, also die Masseverdrängung, unerlässlich. Wie schon bei der Betrachtung der Kraft-Weg-Kurven ersichtlich, bestimmt der nach der Belastung im Beanspruchungsraum verbliebene Masseanteil wesentlich die Lage und die Hysterese der Kraft-Weg-Kurven.

Schlüssige Hinweise hinsichtlich der Bewertung der verbliebenen Masse, oder Endmasse nach der Beanspruchung, und über das Austragsverhalten (verdrängte Masse) wurden in der Literatur nicht gefunden. HANISCH [18] betrachtete die Belastung in offenen Konfigurationen, indem der Anfangszustand so definiert wurde, daß letztendlich ein großer Teil des Masseaustrags nicht in die Bewertung einbezogen wurde. So wurde als Anfangsporosität des Gutbetts jene Porosität angesehen, bei der der eigentliche Kompressionsvorgang beginnt. Für die eigenen Betrachtungen, besonders hinsichtlich des Einflusses eines Zusatzstoffs, ist aber die Betrachtung der Masseverdrängung ein wichtiger Aspekt.

Betrachtet man zunächst den Einfluß der Öffnungsweite der Drucktöpfe auf die Endmasse des Gutbetts, zeigt sich, daß die Masseverdrängung für die Versuche mit Kalkstein $40\text{--}50 \mu\text{m}$ beim ersten untersuchten Druckniveau praktisch schon abgeschlossen ist (Abbildung 4.5). Lediglich im Drucktopf $D_T = 34$ mm ist über dem wachsenden Preßdruck noch eine Masseverdrängung festzustellen. Die erreichte Endmasse wird mit steigendem Drucktopfdurchmesser kleiner. Die in den Drucktöpfen $D_T = 60$ mm und ∞ erreichten Endmassen sind nahezu gleich, d.h. der Drucktopf $D_T = 60$ mm kann mit seiner seitlichen Behinderung kaum einen Einfluß auf das Verdrängungsverhalten ausüben.

Bei Zugabe von n-Hexansäure bis zu einer Bedeckung $c_M = 30,2 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ wird die Endmasse im allgemeinen kleiner. Lediglich bei einer Bedeckung $c_M = 3,8 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ im Drucktopf $D_T = 32$ mm ist die Masseverdrängung kleiner als bei unbehandeltem Material. Die größten Änderungen durch die Zugabe von n-Hexansäure werden im Drucktopf $D_T = 34$ mm erreicht (Abbildung 4.5, unten).

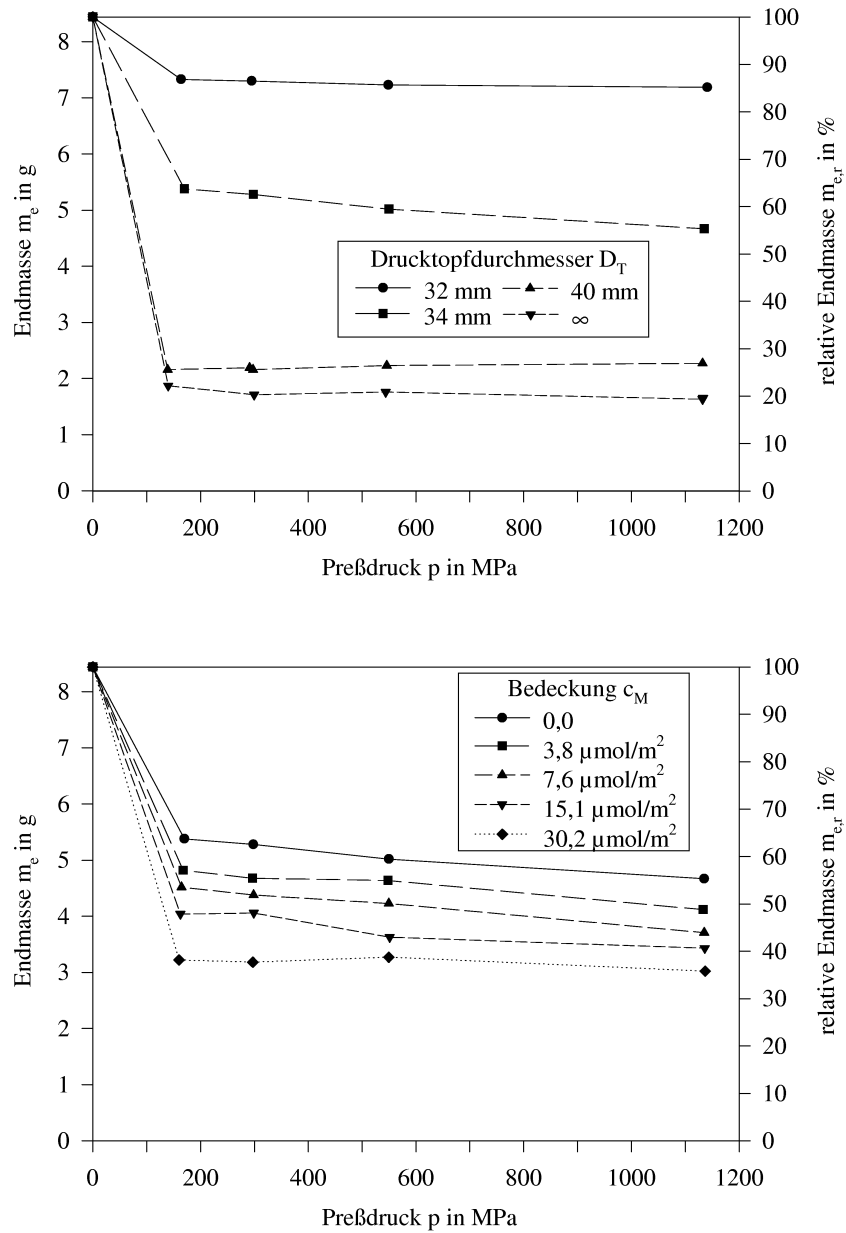


Abbildung 4.5: Erreichte Endmasse m_e bei der Beanspruchung von Kalkstein 40-50 μm ; Einfluß des Drucktopfdurchmessers (oben) und Einfluß des Zusatzstoffs n-Hexansäure im Drucktopf $D_T = 34$ mm (unten)

Wird der Drucktopfdurchmesser größer ($D_T = 40$ mm und ∞), ist die Änderung der Masseverdrängung gegenüber einem unbehandeltem Material am größten. Innerhalb der einzelnen Zugabemengen ist die Änderung im Vergleich dazu klein. Grundsätzlich kann auch hier festgestellt werden, daß die Masseverdrängung beim kleinsten untersuchten Druckniveau abgeschlossen ist.

Für Kalkstein in der breiten Fraktion <50 μm ist bei den Versuchen ohne Zusatzstoff der gleiche Einfluß des Drucktopfdurchmessers zu beobachten. Im Vergleich zur engen Fraktion Kalkstein 40-50 μm ist die Endmasse in den Drucktöpfen $D_T = 32$ und 34 mm geringer. Dagegen ist die erreichte Endmasse in den weiter geöffneten Drucktöpfen $D_T = 40$ mm und ∞ größer. Für die erreichte Endmasse ist in den Drucktöpfen $D_T = 32$ und 34 mm die Einwaage entscheidend (Kalkstein 40-50 μm : $m_0 = 8,44$ g; Kalkstein <50 μm : $m_0 = 7,62$ g). Kann dagegen viel Masse verdrängt werden, stellt sich ein Gleichgewicht ein und es verbleibt bei breiten Fraktionen mehr Masse im Beanspruchungsraum unter dem Stempel (s. auch [57, 58]). Maßgeblichen Einfluß wird die hier durch die breite Fraktion erreichte größere Packungsdichte haben.

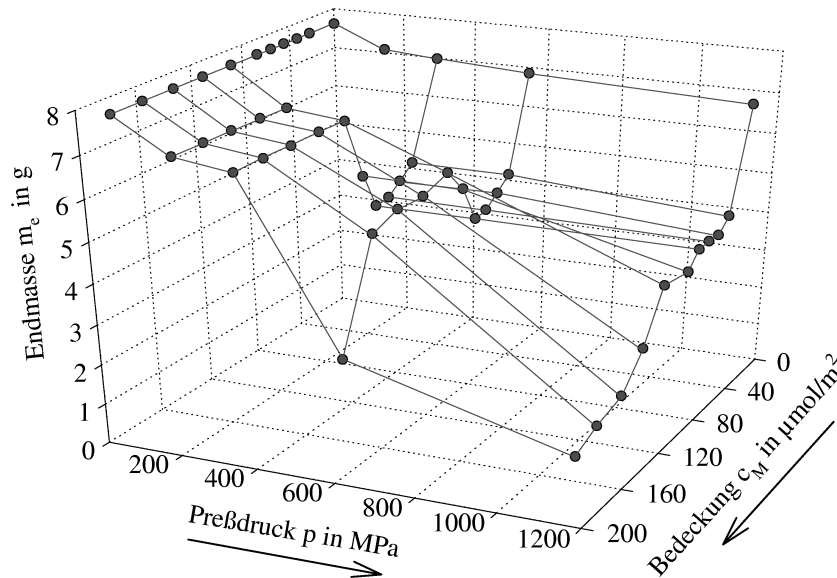


Abbildung 4.6: Erreichte Endmassen m_e bei der Beanspruchung von Kalkstein <50 μm im Drucktopf $D_T = 32$ mm bei Zugabe von n-Hexansäure

Einen deutlichen Effekt durch n-Hexansäurezugabe, vor allem bei hohen Zugabemengen, zeigen die Versuche im Drucktopf $D_T = 32$ mm. Geringe Mengen, $c_M < 67,8$ $\mu\text{mol}/\text{m}^2$, bewirken eine kontinuierlich vergrößerte Masseverdrängung, die bei den durchgeführten Untersuchungen bei 300 MPa nahezu abgeschlossen ist. Die Masseverdrängung ist bei weiterer Belastung nur noch gering. Wird die Menge an n-Hexansäure im Material weiter erhöht, $c_M \geq 67,8$ $\mu\text{mol}/\text{m}^2$, ist die erreichte Masseverdrängung bei niedrigen Pressungen wieder kleiner, steigt aber bei großen Pressungen so stark an, daß Endmassen erreicht werden, die denen im seitlich völlig offenen Drucktopf $D_T = \infty$ vergleichbar sind (Abbildung 4.6). Scheinbar wird aber auch hier bei Auftreten des Effekts der Überwindung der Preßlingsfestigkeit, eine Grenze der Masseverdrängung erreicht, die mengenmäßig der im Drucktopf $D_T = \infty$ gleicht.

Im Drucktopf $D_T = 34$ mm wird ebenfalls eine hohe Masseverdrängung bei großen Zugabemengen n-Hexansäure erreicht, allerdings ist dieser Effekt nicht so deutlich wie im Drucktopf $D_T = 32$ mm und findet schon bei geringeren Preßkräften statt. Hat der Drucktopf keine seitliche Begrenzung ($D_T = \infty$) wird die Masseverdrängung durch die n-Hexansäure grundsätzlich vergrößert, die Schwankungen innerhalb der einzelnen Zugabemengen sind aber gering.

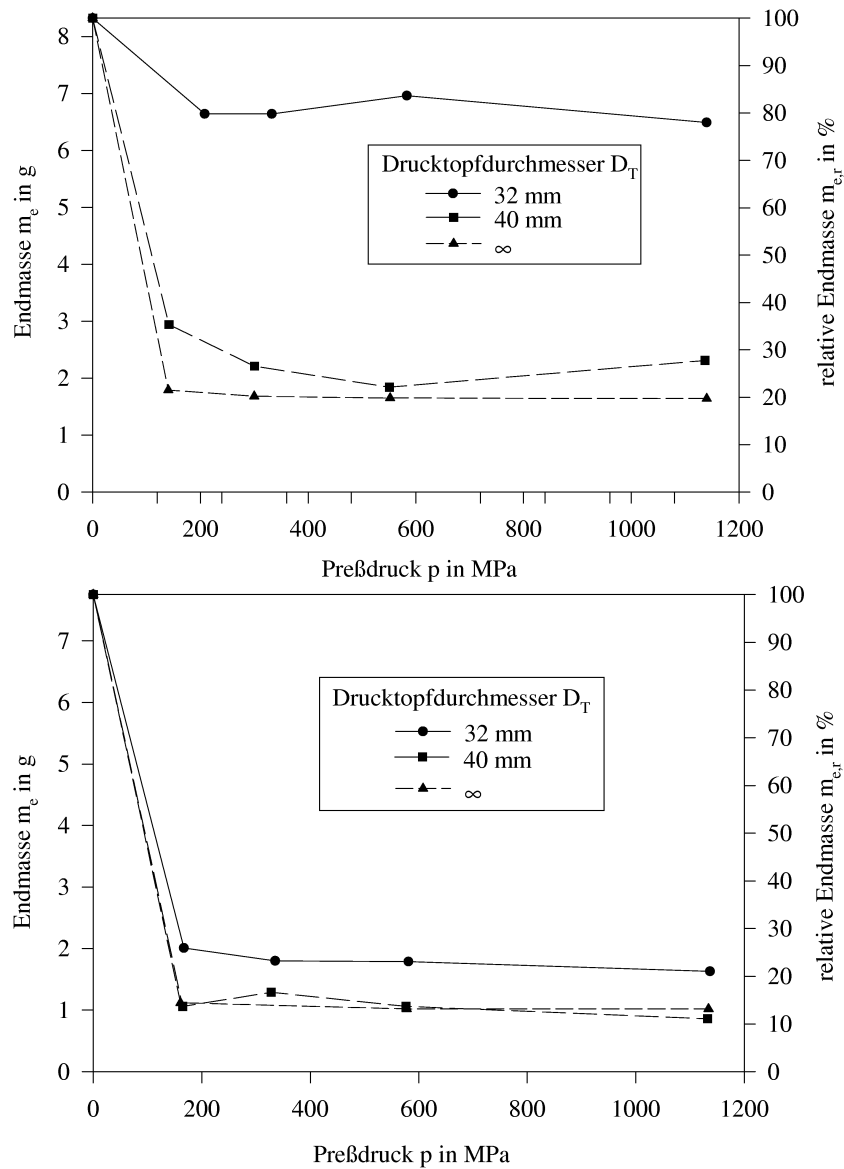


Abbildung 4.7: Erreichte Endmassen m_e bei den Versuchen mit Quarz (oben) und Ballotini (unten)

Mit Quarz und Ballotini wurden Versuche durchgeführt, um eine Variation der Bruchei-genschaften betrachten zu können. Beide Materialien lagen in einer vergleichbar engen Fraktion 40-50 μm vor. Da diese Materialien nicht so stark wie der Kalkstein agglomerieren, ist die Siebfractionierung einfacher und in den Ausgangsmaterialien lassen sich bei

der Laserbeugungsanalyse der Partikelgrößen weniger Feinanteile als bei Kalkstein finden. Untersucht wurden diese Materialien, weil Quarz wesentlich härter als Kalkstein ist und Ballotini (Kügelchen) durch Abschrecken einer Glasschmelze eine nahezu ideal runde Form besitzen.

Betrachtet man die Masseverdrängung für diese Materialien, so zeigt sich, daß vor allem die Partikelform eine große Rolle zu spielen scheint (Abbildung 4.7). Quarz wird in vergleichbaren Größenordnungen wie der Kalkstein 40-50 μm verdrängt. Bei den Untersuchungen mit den Ballotini kann dagegen eine große Masseverdrängung beobachtet werden. So verbleiben im Drucktopf $D_T = 32$ mm nur noch ca. 20 % der Anfangsmasse m_0 unter dem Stempel (Kalkstein und Quarz 85 % bzw. 80 %). Aber auch bei den weiter geöffneten Drucktöpfen $D_T = 40$ mm und ∞ ist der Masseaustrag bei den Ballotini noch größer als bei den anderen Materialien. Anscheinend wird durch die runde Form ein mechanisches Verhaken der Partikel untereinander stark eingeschränkt und führt zu dieser deutlichen Masseverdrängung. Dies zeigt sich auch in den schüttgutmechanischen Eigenschaften; der innere Reibungswinkel in der Fraktion 40-50 μm ist bei den Ballotini ca. 9 bis 10 ° kleiner als beim Kalkstein [54].

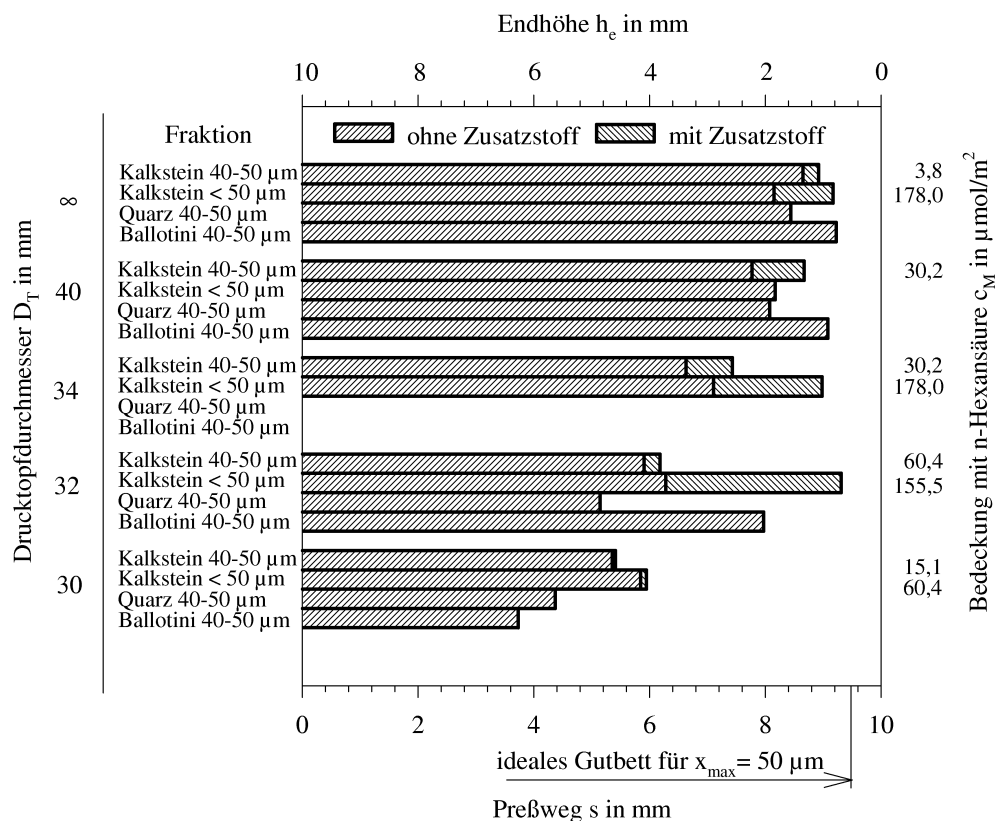


Abbildung 4.8: Endhöhen h_e der Gutbetten für alle untersuchten Materialien und maximale Änderung, die durch n-Hexansäurezugabe erreicht wurde (Preßkraft $F_{max} = 800$ kN)

Die Änderung der erreichten Gutbetthöhen h_e durch die verschiedenen offenen Geometrien ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Zusätzlich ist die maximale Änderung, die durch die Zugabe von n-Hexansäure bewirkt wird, eingetragen. Letztlich verbleibt immer, auch bei

Zugabe von n-Hexansäure noch eine Höhe des Gutbetts, die der Definition des idealen Gutbetts nach SCHÖNERT [5, 6] entspricht. Die im seitlich völlig offenen Drucktopf ($D_T = \infty$) beanspruchten kleinsten Endhöhen liegen bei ungefähr 1 mm. Um die Definition eines idealen Gutbettes zu verlassen, müßten aber Endhöhen $< 0,30$ mm erreicht werden.

4.1.3 Partikelgrößenverteilungen

Zur Dokumentation des Zerkleinerungsfortschritts wurden die Partikelgrößenverteilungen der Ausgangsmaterialien und der erhaltenen Produktmaterialien nach der Beanspruchung mit Laserbeugung gemessen. Das Resultat ist eine Partikelgrößenverteilung im Bereich $0,9$ - $170,0 \mu\text{m}$. Durch die Beanspruchung verschieben sich die Partikelgrößenverteilungen mehr in den Feinbereich und die Verteilungen der Produkte verlaufen entsprechend der steigenden Belastung links vom Ausgangsmaterial (Abbildung 4.9).

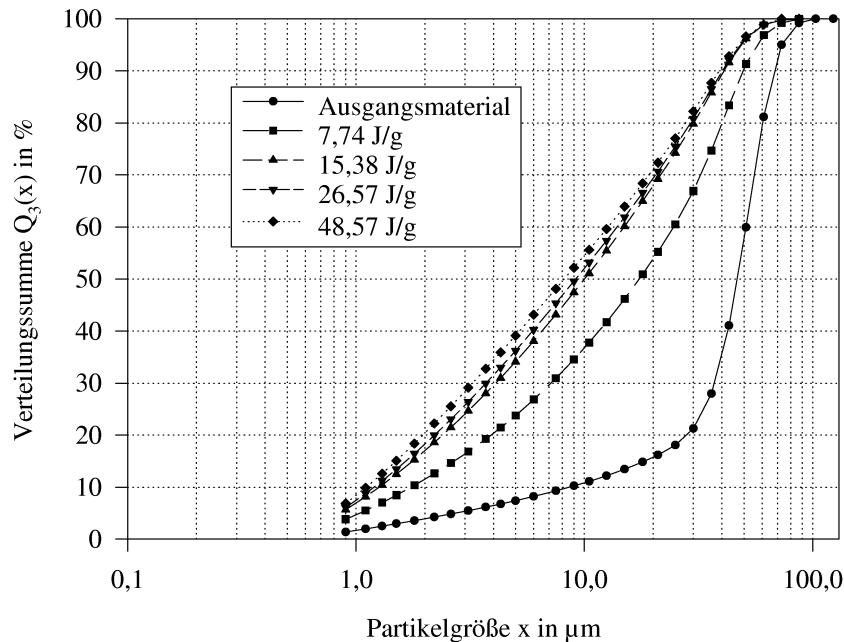


Abbildung 4.9: Partikelgrößenverteilungen des Ausgangsmaterials und der Produktmaterialien nach der Beanspruchung im geschlossenen Drucktopf $D_T = 30$ mm (Kalkstein 40 - $50 \mu\text{m}$); Parameter ist die Energieabsorption E_{m_0} in J/g

Die größten Verschiebungen bei gleichem Preßdruck sind bei den Versuchen im geschlossenen Drucktopf $D_T = 30$ mm zu erkennen. Das liegt daran, daß nur bei den Versuchen in den Drucktöpfen $D_T = 30$ mm und $D_T = \infty$ die Partikelgrößenverteilungen die tatsächliche Zerkleinerung im Beanspruchungsraum wiedergeben. Bei den anderen Versuchen in den Drucktöpfen $D_T = 32$, 34 , 40 und 60 mm wird bei der Versuchsdurchführung entsprechend dem Durchmesser des Drucktopfes so viel Material eingefüllt, daß sich immer die gleiche Menge Ausgangsmaterial direkt unter dem Stempel im Beanspruchungsraum befindet (Abbildung 3.8).

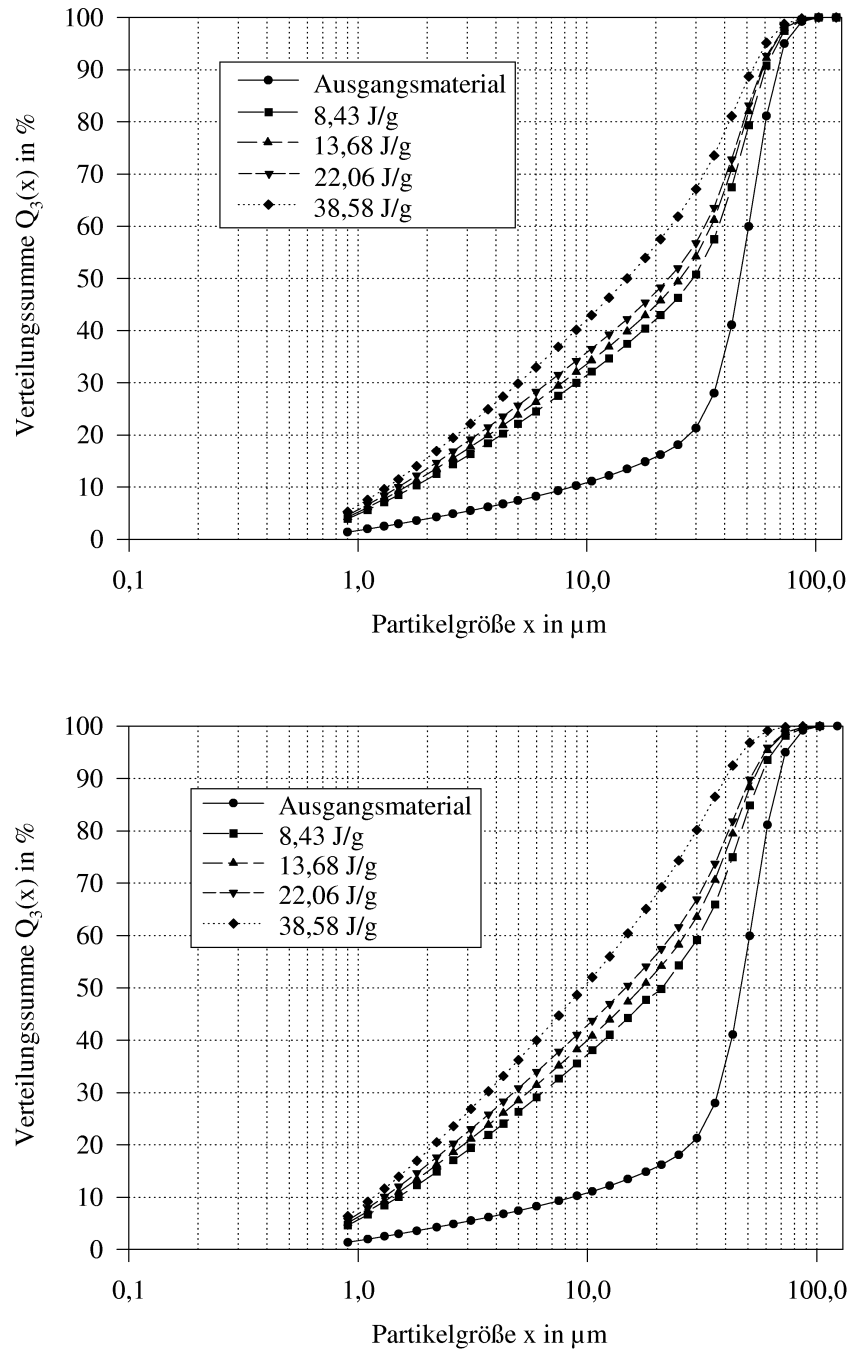


Abbildung 4.10: Partikelgrößenverteilungen von Ausgangsmaterial und Produkt bei der Beanspruchung im Drucktopf $D_T = 34$ mm (Kalkstein $40\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$; oben gemessene und unten auf die Masse m_0 im Beanspruchungsraum vor der Belastung korrigierten Partikelgrößenverteilungen nach Gleichung 4.1); Parameter ist die Energieabsorption E_{m_0} in J/g

Das Material außerhalb der Beanspruchungszone füllt das Volumen des Drucktopfes aus und bildet einen Widerstand gegen die Masseverdrängung während der Beanspruchung. Da aber vom gesamten eingefüllten Material die Partikelgrößenverteilung bestimmt wird, werden die Anteile des gebrochenen Materials aus dem Beanspruchungsraum durch das Material außerhalb verdünnt. Um die tatsächliche Partikelgrößenverteilung des Materials aus der Beanspruchungszone zu erhalten, macht sich eine Korrektur, bei der die Änderung zwischen Ausgangsmaterial und Produktmaterial auf die Masse in der Beanspruchungszone bezogen wird, notwendig:

$$Q_3(x) = \sum_{i=1}^n (p_p(x)) = \sum_{i=1}^n \left(p_0(x_i) + \frac{m}{m_{0,p}} (p(x_i) - p_0(x_i)) \right) \quad (4.1)$$

Dabei sind p_0 , p und p_p die Anteile der Ausgangs-, der gemessenen und der korrigierten Verteilung. m ist die in den Drucktopf eingefüllte Probenmasse und $m_{0,p}$ ist die Masse des Materials im Beanspruchungsraum vor oder nach der Beanspruchung. Die weiteren Betrachtungen beziehen sich grundsätzlich auf das Material im Beanspruchungsraum vor der Belastung, also m_0 . Die aus der Partikelgrößenverteilung berechnete Größe spezifische Oberfläche S_m wird entsprechend:

$$S_{m,korr} = \left(S_m - \frac{S_{m,0}(m_0 - m)}{m_0} \right) \cdot \frac{m}{m_0}$$

und der Oberflächenzuwachs entsprechend:

$$\Delta S_{m_0} = \frac{m}{m_0} \cdot (S_m - S_{m,0})$$

korrigiert. Der Index 0 bezeichnet hier bei der spezifischen Oberfläche S_m das Ausgangsmaterial und bei der Masse m die Betrachtung des Beanspruchungsraumes direkt unter dem Stempel vor der Belastung. Mit ΔS_{m_0} wird der Oberflächenzuwachs durch die Beanspruchung des gesamten Ausgangsmaterials m_0 im Beanspruchungsraum direkt unter dem Stempel betrachtet. Die bei den weiteren Betrachtungen benutzten Größen Zuwachs der spezifischen Oberfläche ΔS_{m_0} und die Partikelgrößenverteilung $Q_3(x)$ sind grundsätzlich auf die Anfangsmasse m_0 direkt unter dem Stempel vor der Beanspruchung bezogen.

4.2 Energieabsorption

Bei den mit dem eng fraktionierten Kalkstein 40-50 μm durchgeführten Untersuchungen steigt die auf die Anfangsmasse m_0 bezogene Energieabsorption E_{m_0} über dem Preßdruck stetig an. Eine Beeinflussung dieses Verlaufs durch die seitliche Öffnung des Drucktopfs und durch die Zugabe von n-Hexansäure zeigt sich vor allem in der Größe der Energieabsorption. Dabei hat die seitliche Öffnung des Drucktopfs den größeren Einfluß als die Zugabe von n-Hexansäure. Da sich Material der Beanspruchung entziehen kann, verringert sich die mit hohem Druck beanspruchte Masse an Material. Die Energieabsorption verringert sich deutlich mit zunehmender seitlicher Öffnung des Drucktopfs.

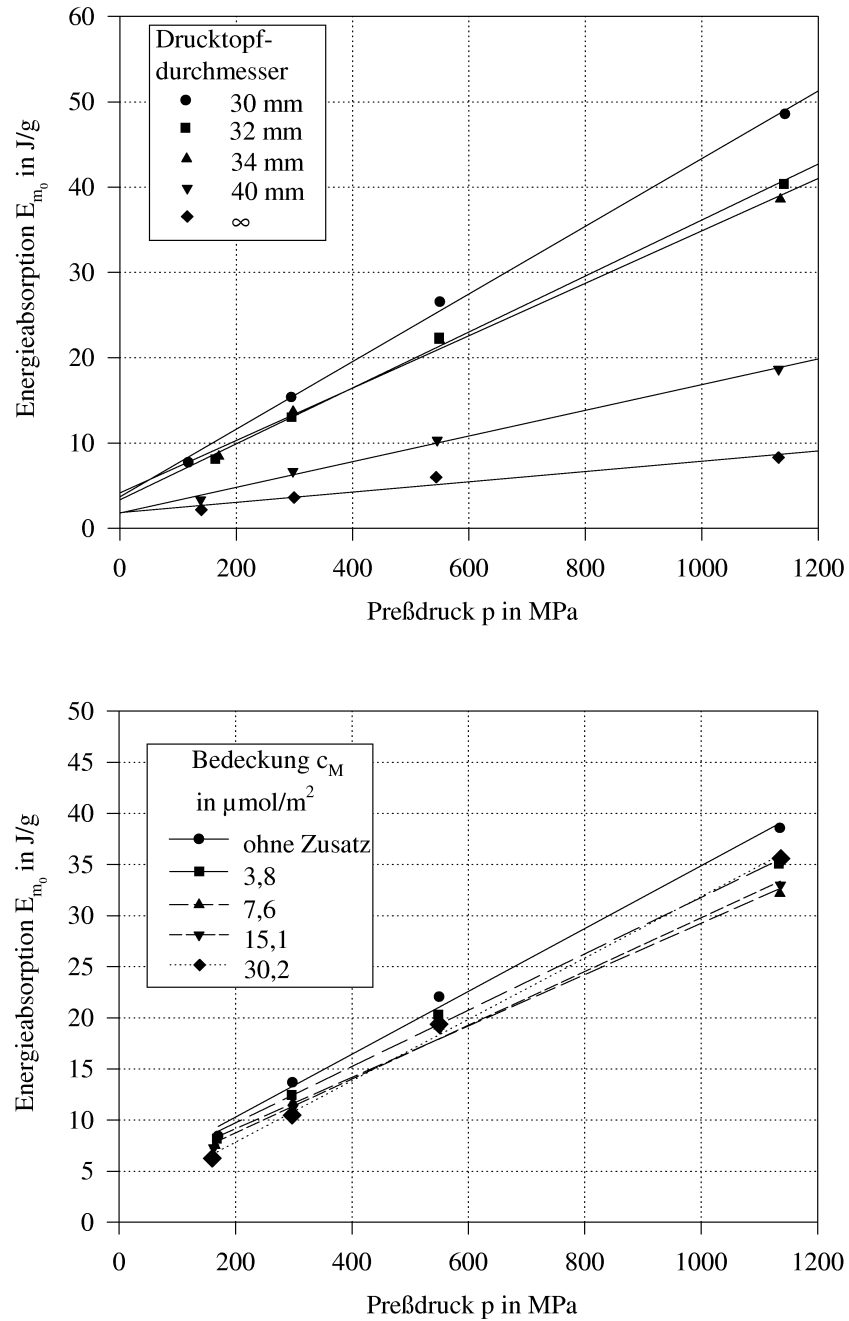


Abbildung 4.11: Energieabsorption von Kalkstein 40-50 μm in verschiedenen Drucktöpfen (oben) und Einfluß des Zusatzstoffs im Drucktopf $D_T = 34$ mm (unten; Kalkstein 40-50 μm mit n-Hexansäure)

Die Zugabe von n-Hexansäure dagegen läßt keine einheitliche Tendenz erkennen. Vielmehr müssen hier verschiedene Betrachtungen für die einzelnen Drucktopföffnungen angestellt werden. So kann die Zugabe von n-Hexansäure eine Verringerung als auch eine Erhöhung der Energieabsorption in den verschiedenen Drucktöpfen bewirken.

Abbildung 4.11 oben zeigt den Verlauf der Energieabsorption in verschiedenen Drucktöpfen. Grundsätzlich läßt sich für alle Versuche mit dem Ausgangsmaterial 40-50 μm Kalkstein ein linearer Verlauf über dem Preßdruck annehmen. Es zeigt sich allerdings, daß dieser lineare Verlauf, vor allem in den Drucktöpfen mit großer seitlicher Öffnung nur dann gegeben ist, wenn die Gerade nicht durch den Koordinatenursprung gelegt wird.

Desweiteren kann festgestellt werden, daß die Energieabsorption im geschlossenen Drucktopf am größten ist. Mit zunehmender seitlicher Öffnung verringert sich die Energieabsorption. Allerdings ist das Niveau der Energieabsorption bei geringer seitlicher Öffnung (Drucktopfdurchmesser $D_T = 32 \text{ mm}$) ähnlich hoch wie im geschlossenen Drucktopf. Nur bei hohen Preßdrücken ist die Energieabsorption dann signifikant niedriger. Dagegen zeichnen sich die Drucktöpfe mit großer seitlicher Öffnung durch eine deutlich niedrigere Energieabsorption aus (Abbildung 4.11 oben).

Eine geringe Zugabe von 3,8 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ n-Hexansäure bewirkt im geschlossenen und im Drucktopf mit der geringsten seitlichen Öffnung $D_T = 32 \text{ mm}$ eine erhöhte Energieabsorption. Ansonsten zeigt die Zugabe erst eine Verringerung und dann einen Anstieg der Energieabsorption, wobei die Werte des unbehandelten Materials nicht mehr erreicht werden. Es gibt also ein Minimum im Anstieg der Energieabsorption durch die Zugabe der n-Hexansäure.

Dieses Verhalten ist in Abbildung 4.12 dargestellt. Dabei ist der Anstieg der an die Energieabsorption angepaßten Geraden über der Zugabemenge n-Hexansäure dargestellt. Die Anpassung geht nicht durch den Ursprung und die Geraden schneiden die Achse der Energieabsorption bei positiven Werten. Eine schlüssige Erklärung für dieses Verhalten ist nicht gefunden worden, allerdings ist zu vermuten, daß der Betrag des Schnittpunkts für die Festigkeit des unbeanspruchten Gutbetts steht. Es muß also erst einmal ein gewisser Energiebetrag aufgebracht werden, um die Partikelkontakte für die Verdrängung und Verdichtung aufzubrechen. Abbildung 4.12 unten zeigt die Ordinatendurchgänge in den einzelnen Drucktöpfen in Abhängigkeit von der n-Hexansäurezugabe. Es zeigt sich, daß die Werte mit zunehmender Bedeckung abnehmen. Dieses Verhalten entspricht genau dem Verhalten des inneren Reibungswinkels durch die n-Hexansäurezugabe (Abbildung 3.7 unten). Allerdings werden die Werte hier auch noch von der Öffnung des Drucktopfs beeinflusst.

In zwei Versuchsreihen wurde Stearinsäure, die ebenfalls als Mahlhilfsmittel bekannt ist, mit der Konzentration $c_M = 7,6 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ als Zusatzstoff zum Kalkstein 40-50 μm untersucht. Dies geschah als Vergleich zu den Versuchen mit n-Hexansäure, weil Stearinsäure einerseits auch hydrophobierend wirkt, aber im Gegensatz zur n-Hexansäure bei Raumtemperatur fest ist. Dadurch steht zu vermuten, daß sich die Eigenschaft als ein Abstandshalter und Gleitmittel zwischen den Partikeln, vor allem bei höherer Beanspruchung, deutlicher als bei der n-Hexansäure zeigt.

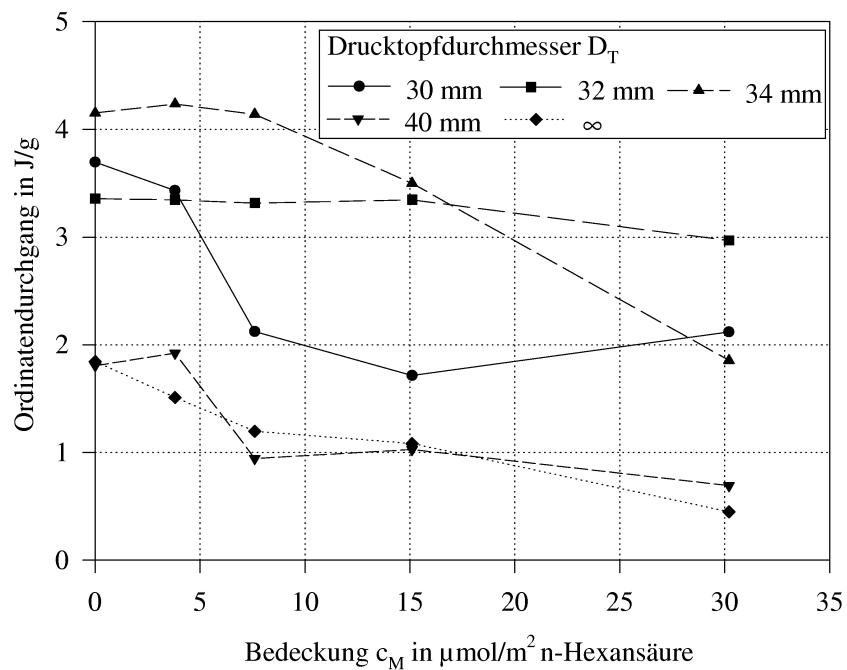
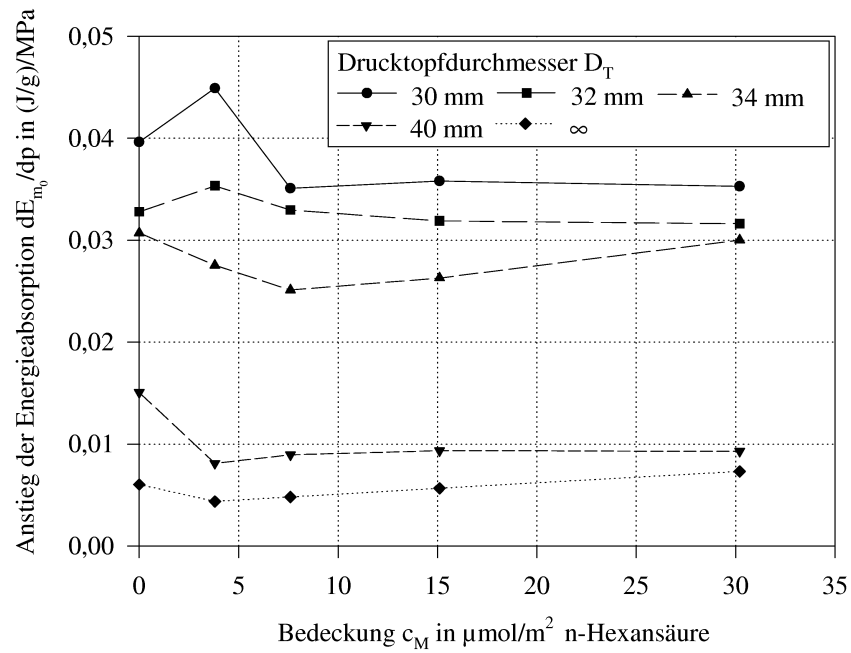


Abbildung 4.12: Anstiege (oben) und Ordinatendurchgänge aus der Anpassung der Energieabsorption mit Geraden in Abhängigkeit der Bedeckung mit n-Hexansäure (Kalkstein 40-50 μm)

Es zeigte sich, daß die Energieabsorption im geschlossenen Drucktopf geringfügig kleiner ist als bei Kalkstein $40\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$ mit $c_M = 7,6\text{ }\mu\text{mol}/\text{m}^2$ n-Hexansäure, aber auch wesentlich kleiner als bei den Versuchen ohne Zusatzstoff (Abbildung 4.13). Das Ansteigen der Energieabsorption über dem Preßdruck ist ebenfalls linear.

Im Drucktopf $D_T = 32\text{ mm}$ ist die Energieabsorption für die Versuche mit Stearinsäure nur bei kleinen Preßdrücken annähernd so groß wie beim unbehandelten Material oder bei gleicher Bedeckung mit n-Hexansäure. Bei höheren Preßdrücken fällt die Energieabsorption dann deutlich ab. Gleichfalls zeigt sich hier, daß sich die Energieabsorption nicht mehr linear zum Preßdruck verhält, man erkennt deutlich ein degressives Verhalten.

Mit verschiedenen Versuchsreihen in den Drucktöpfen $D_T = 30, 32$ und 40 mm wurde der Einfluß einer erhöhten Feuchtigkeit des Versuchsmaterials untersucht. Selbst bei vorangegangener Trocknung des Materials verbleibt immer eine Restfeuchte von ca. $0,25\text{ Masse}\%$. Für die Untersuchungen bei einem größeren Wassergehalt wurde das Ausgangsmaterial vorgetrocknet und danach mit destilliertem Wasser auf einen geschätzten Anteil von $1,5\text{ Masse}\%$ H_2O in einem geschlossenem Gefäß gemischt. Vor, während und nach den Versuchen wurde jeweils der Wassergehalt des Ausgangsmaterials mit einem Sartorius Moisture Analyser geprüft (durchschnittlich $1,37\text{ Masse}\%$ über alle durchgeführten Messungen des Wassergehalts). Die Versuche sollen das Verhalten des Materials bei Anwesenheit von Wasser als einen hydrophilen Zusatzstoff aufklären. Der Einfluß von Wasser ist durch die Luftfeuchte ständig vorhanden und selbst durch Trocknen des Materials läßt sich das Wasser nicht vollständig eliminieren.

Die Energieabsorption zeigt für die Versuche mit Wasserzugabe im geschlossenen Drucktopf niedrigere Werte als das getrocknete Material (Abbildung 4.14). Bei seitlicher Öffnung der Drucktöpfe erhöht sich die Energieabsorption gegenüber getrocknetem Material deutlich. So ist die Energieabsorption im Drucktopf mit dem Durchmesser $D_T = 32\text{ mm}$ bei den verglichenen Materialien gleich und im Drucktopf $D_T = 40\text{ mm}$ ist die Energieabsorption durch die Wasserzugabe deutlich höher. Dies ist vor allem auf die schüttgutmechanischen Eigenschaften zurückzuführen, auf die der Feuchtegehalt einen sehr großen Einfluß hat. So ändert sich der Fließfähigkeitskennwert für das untersuchte Material Kalkstein $40\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$ von einem frei fließendem im getrockneten Zustand zu einem kohäsiven Material bei der untersuchten Feuchte [54]. Allerdings bleibt der Trend, daß die Energieabsorption mit zunehmender Drucktopföffnung abnimmt, auch hier erhalten.

Bei den Untersuchungen mit der breiten Kalksteinfraktion $<50\text{ }\mu\text{m}$ wurde die Zugabe von n-Hexansäure in einem wesentlich größeren Bereich als bei der engen Fraktion variiert. Betrug im Versuchsfeld der engen Kalksteinfraktion $40\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$ die Bedeckung der Oberfläche mit n-Hexansäure maximal $c_M = 60,4\text{ }\mu\text{mol}/\text{m}^2$, so wurde die breite Kalksteinfraktion bis zu einer Bedeckung von $c_M = 178,0\text{ }\mu\text{mol}/\text{m}^2$ untersucht.

Die Energieabsorption zeigt bei Kalkstein $<50\text{ }\mu\text{m}$ ohne Zusatzstoff ebenfalls einen linearen Verlauf über dem Preßdruck. Der Anstieg der Energieabsorption ist im geschlossenen Drucktopf am größten. Mit zunehmender Öffnung des Drucktopfs nimmt die Energieabsorption ab.

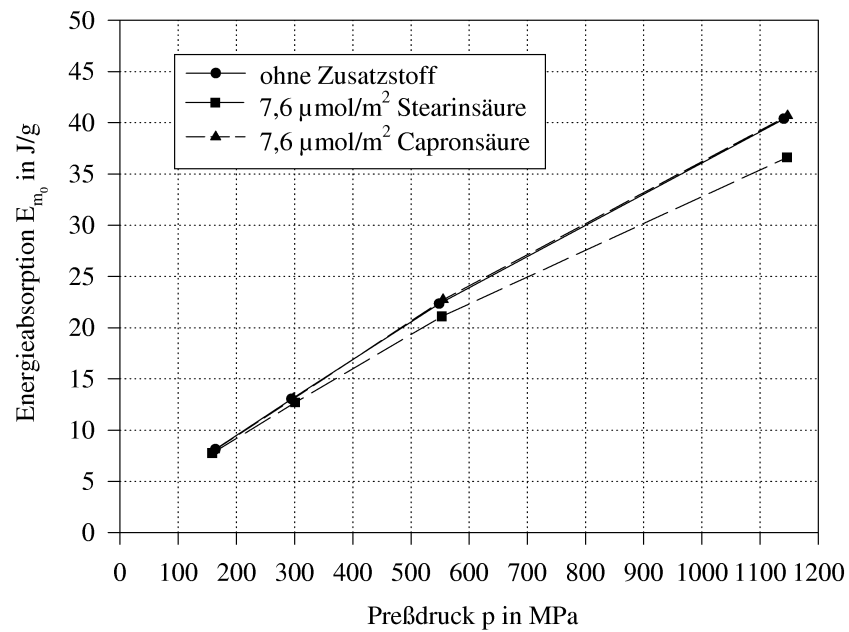
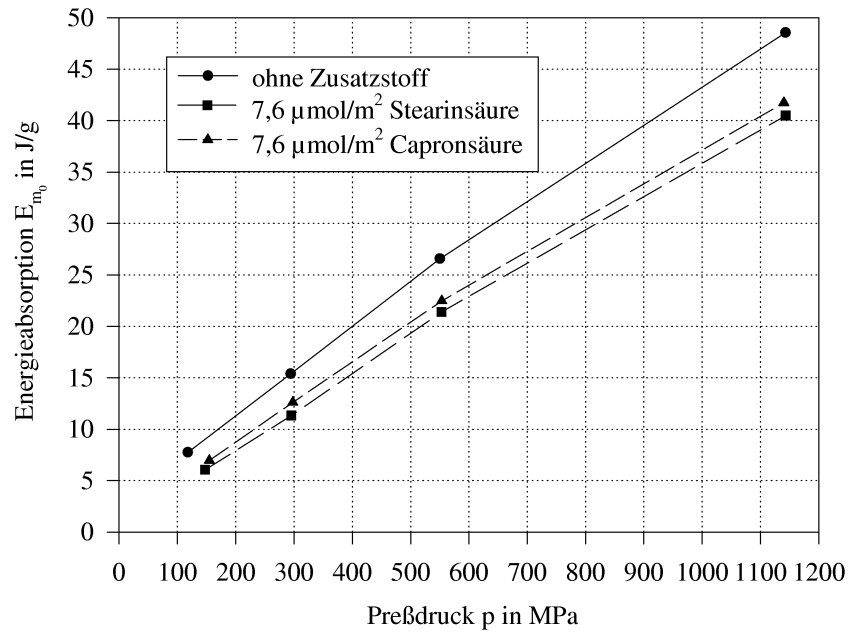


Abbildung 4.13: Energieabsorption der Versuche Kalkstein 40-50 μm mit $c_M = 7,6 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ Stearinsäure in den Drucktöpfen $D_T = 30 \text{ mm}$ (oben) und 32 mm (unten) im Vergleich zu den Versuchen mit n-Hexansäure (Capronsäure) gleicher Bedeckung

Bei niedrigen Preßdrücken zeigt sich bei den Versuchen in den Drucktöpfen $D_T = 34$ und 40 mm, daß die Energieabsorption größer als in den Drucktöpfen $D_T = 30$ und 32 mm ist. Bei der Anpassung mit Geraden, die nicht durch den Ursprung gehen, bedeutet dies einen größeren Durchgangswert auf der Ordinate.

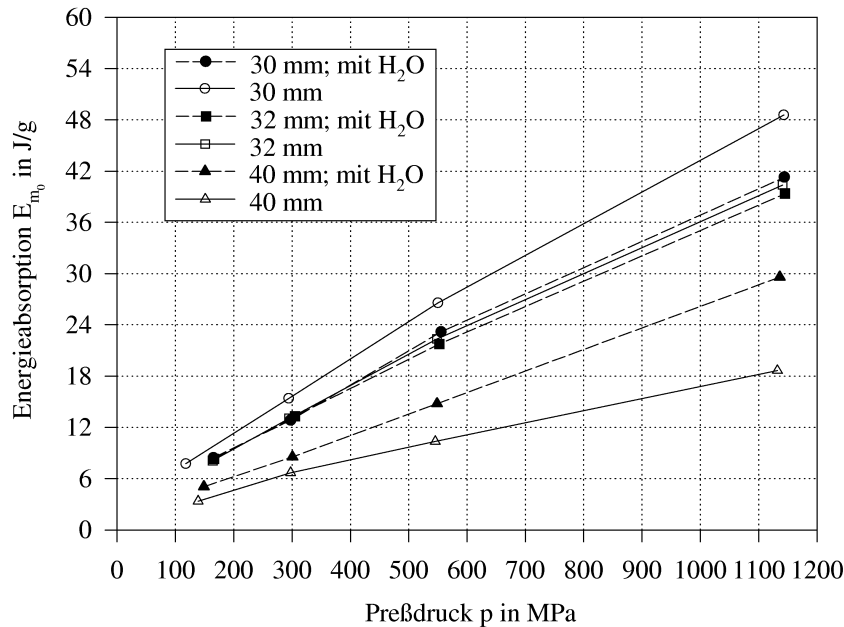


Abbildung 4.14: Energieabsorption bei Kalkstein $40-50 \mu\text{m}$ mit $1,5$ Masse% H_2O im Vergleich zum getrockneten Material

Für die Untersuchungen des Kalksteins $<50 \mu\text{m}$ mit n-Hexansäurezugabe wurden bei Bedeckungen analog zur engen Fraktion Kalkstein nur Versuche bei einem vorgegebenen Preßdruck $p = 1132$ MPa durchgeführt. Eine Bewertung hinsichtlich des Verlaufs der Energieabsorption in Abhängigkeit vom Preßdruck ist deshalb nicht direkt möglich. Legt man allerdings die bisherigen Erkenntnisse aus dem Versuchsfeld Kalkstein $40-50 \mu\text{m}$, das Aussehen der Kraft-Weg-Kurven und die später dargestellten Untersuchungen bei höheren Zusatzstoffmengen zugrunde, kann von einem linearen Verlauf ausgegangen werden. Näherungsweise kann ein Anstieg einer Gerade durch den Ursprung ermittelt werden und, sicherlich mit dem Fehler, der durch diese Annahme entsteht, mit den anderen Ergebnissen verglichen werden.

Abbildung 4.15 zeigt alle Anstiege der Energieabsorption in Abhängigkeit von der Bedeckung mit n-Hexansäure im Versuchsfeld Kalkstein $<50 \mu\text{m}$. Es zeigt sich im geschlossenen Drucktopf $D_T = 30$ mm, daß durch die n-Hexansäurezugabe der Anstieg sich im gesamten Bereich verringert. Wird der Drucktopfdurchmesser größer ($D_T = 32$ und 34 mm) durchlaufen die Kurven ein Minimum des Anstiegs bei einer Bedeckung von $c_M = 15,1$ oder $22,3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ n-Hexansäure. Im seitlich völlig offenen Drucktopf $D_T = \infty$ ist durch die Zugabe von n-Hexansäure grundsätzlich eine Vergrößerung des Anstiegs der Energieabsorption bis zu einer Bedeckung von $178,0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ zu erkennen.

Diese Betrachtung ist allerdings in dieser Form nur dann möglich, wenn die Energieabsorption über dem Preßdruck einen linearen Verlauf besitzt. Die Anpassung einer Gerade

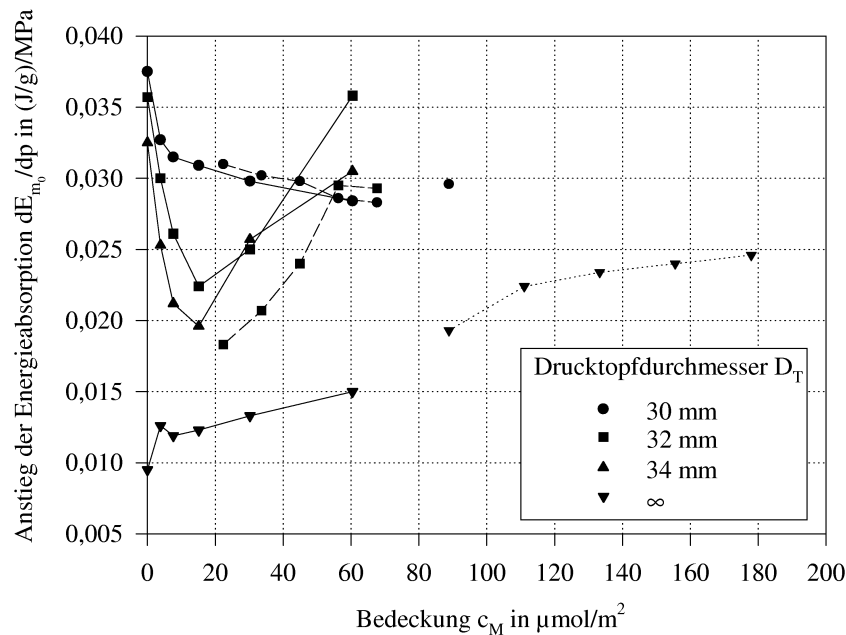


Abbildung 4.15: Anstiege der Geradenanpassung an die Energieabsorption für Kalkstein $<50 \mu\text{m}$ in Abhängigkeit von der Bedeckung mit n-Hexansäure

wurde nur dann als zulässig betrachtet, wenn die Anpassung gleich oder besser als $r^2 = 0,95$ möglich ist. Es zeigte sich, daß sich bei hohen Zusatzstoffkonzentrationen ($c_M > 88,9 \mu\text{mol/m}^2$) die Energieabsorption bei den Versuchen im geschlossenen Drucktopf, wie auch in den Drucktöpfen mit geringer Öffnungsweite, nicht als eine Gerade beschreiben läßt und deshalb die Ergebnisse nicht in Abbildung 4.15 dargestellt sind. Für die Betrachtung dieser Verläufe der Energieabsorption macht sich eine separate Betrachtung für die Drucktöpfe notwendig, da der Einfluß der n-Hexansäure auf das geschlossene und das offene System konträr ist. Die Zugabe von n-Hexansäure erniedrigt im geschlossenen Drucktopf $D_T = 30 \text{ mm}$ grundsätzlich die Energieabsorption. Dies zeigen die Einzeluntersuchungen bei einem Preßdruck $p = 1132 \text{ MPa}$, als auch die Untersuchungen, bei denen mehrere Druckniveaus untersucht wurden. Bei den Versuchen mit verschiedenen Druckniveaus ist bis zu einer Zusatzstoffkonzentration von $c_M = 88,9 \mu\text{mol/m}^2$ der Verlauf der Energieabsorption linear, danach erfolgt aber, nach einem anfänglich linearen Ansteigen der Energieabsorption über dem Preßdruck, ein deutlich geringeres Anwachsen der Energieabsorption (Abbildung 4.16). Es scheint, daß höhere Zugaben der n-Hexansäure das Material durch leichter mögliche Umordnung der Partikel schneller zu einem hoch verdichteten Preßling führen und dann die Energieabsorption durch das Partikelgerüst und die dazwischen vorhandene n-Hexansäure bestimmt wird.

Völlig gegensätzlich verhält sich die Energieabsorption bei Zugabe von n-Hexansäure in den Drucktöpfen mit geringer seitlicher Öffnung. Ist bei geringen Zugabemengen gleichfalls eine Verringerung der Energieabsorption zu verzeichnen, wächst diese aber bei weiterer Zugabe wieder an. Bei einer Zugabe von $c_M = 88,9 \mu\text{mol/m}^2$ ist in den Drucktöpfen $D_T = 32$ und 34 mm eine Abweichung vom linearen Verlauf der Energieabsorption zu erkennen.

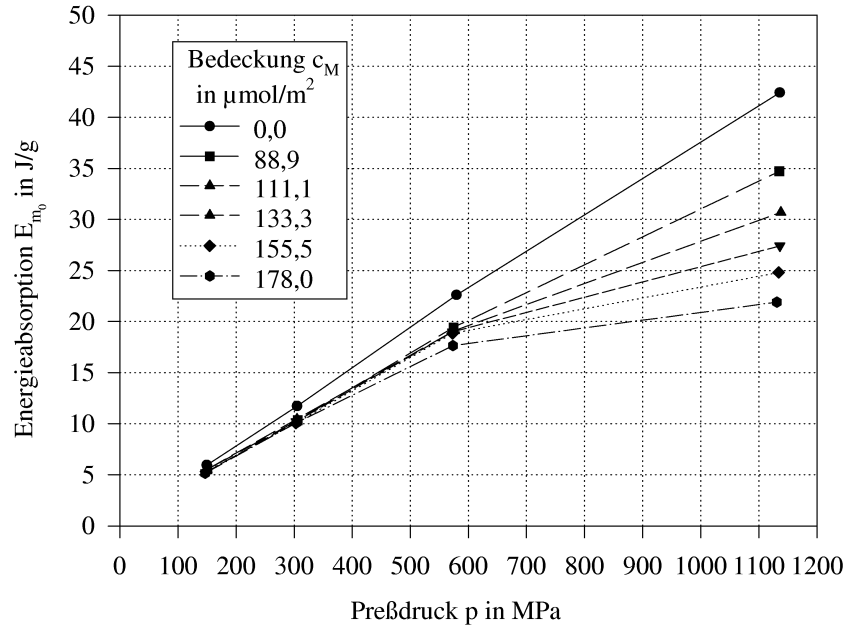
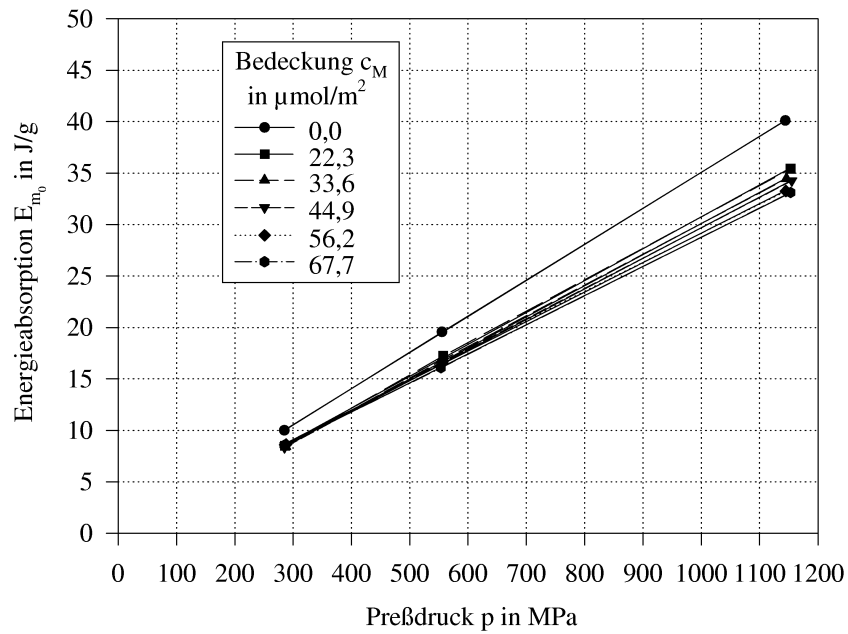


Abbildung 4.16: Energieabsorption im geschlossenen Drucktopf $D_T = 30$ mm von Kalkstein $< 50 \mu\text{m}$ bei Zugabe von n-Hexansäure

Besonders deutlich ist dieser Effekt im Drucktopf $D_T = 32$ mm. Hier erhöht sich die Energieabsorption beim größten Preßdruck $p = 1132$ MPa auf das Fünffache der Energieabsorption des Kalksteins ohne Zusatzstoff (Abbildung 4.17). Ergänzende Untersuchungen mit einer engeren Staffelung der Preßdrücke zeigen, daß bis zu einem Druck $p = 200$ MPa die Energieabsorption linear verläuft und geringer als beim unbehandelten Material ist. Für Preßdrücke $p > 250$ MPa ergibt sich ein Bereich, bei dem, durch die n-Hexansäure beeinflusst, die Bindungskräfte zwischen den Partikeln durch den Druck überwunden werden können und das gesamte bis dahin kompaktierte System kollabiert. Das Resultat ist ein einsetzender verstärkter radialer Massetransport. Da dies bei hohem Druck erfolgt, ist die Energieabsorption im Vergleich zu einem Preßling ohne Zusatzstoff sehr hoch. Dieser im Drucktopf $D_T = 32$ mm sehr deutliche Effekt ist im Drucktopf $D_T = 34$ mm nicht so deutlich ausgeprägt. Ein erhöhter Masseaustrag erfolgt hier schon bei geringeren Preßdrücken und die Steigerung der Energieabsorption ist nicht so groß.

Aufgrund der Ergebnisse der Untersuchungen mit Kalkstein $< 50 \mu\text{m}$ mit bis zu $c_M = 178 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ n-Hexansäurezugabe wurden ergänzende Untersuchungen auch an der engen Kalksteinfraktion $40\text{--}50 \mu\text{m}$ durchgeführt. Im Vordergrund stand dabei die Untersuchung des hohen Masseaustrags im Drucktopf $D_T = 32$ mm und der damit verbundenen hohen Energieabsorption bei großen Zugabemengen n-Hexansäure. Allerdings wurde bei diesen Untersuchungen nicht eine vergleichbare Flächenbedeckung, sondern ein gleicher Masseanteil des Zusatzstoffs angestrebt, was die Vergleichbarkeit zu Versuchen mit Wasser liefert. Da sich die Dichten von n-Hexansäure und Wasser nicht wesentlich unterscheiden ($\rho_{H_2O} = 1,00 \text{ g}/\text{cm}^{-3}$; $\rho_{n\text{-Hex.}} = 0,93 \text{ g}/\text{cm}^{-3}$), wurden die Untersuchungen mit prozentual gleichen Masseanteilen durchgeführt, was dann auch annähernd gleiche Volumenanteile ergibt.

Die in Abbildung 4.18 dargestellten Verläufe der Energieabsorption zeigen, daß bei hohen Zugabemengen n-Hexansäure (4 Masse%) im Drucktopf $D_T = 32$ mm eine starke Erhöhung der Energieabsorption auftritt. Dieser Effekt ist sowohl bei der breiten Fraktion $< 50 \mu\text{m}$ als auch bei der engen Fraktion $40\text{--}50 \mu\text{m}$ zu beobachten. Allerdings tritt bei vergleichbarem Masseanteil mit Wasser als Zusatzstoff dieser Effekt nicht auf. Hier ist nach wie vor ein lineares Verhalten der Energieabsorption über dem Preßdruck zu erkennen.

Die Überlegung, daß der Effekt vom Volumenanteil des Zusatzstoffs abhängt kann einerseits bestätigt werden, andererseits spielt auch die Art des Zusatzstoffs eine Rolle. Wasser als Zusatzstoff besitzt nicht die Eigenschaft, die Bindung zwischen den einzelnen Partikeln im verdichteten Gut so weit herabzusetzen, daß diese bei weiterer Beanspruchung so beweglich bleiben, daß sie ausgetragen werden können.

Betrachtet man die Energieabsorption bei den Untersuchungen mit Quarz und Ballotini, so kann man feststellen, daß auch hier diese über dem Preßdruck einen linearen Verlauf aufweist. Abbildung 4.19 zeigt die Verläufe der Energieabsorption für Quarz und Ballotini der Fraktion $40\text{--}50 \mu\text{m}$. Bemerkenswert ist, daß im geschlossenen Drucktopf bei Quarz die Energieabsorption identisch mit der von Kalkstein $40\text{--}50 \mu\text{m}$ verläuft. Im Drucktopf $D_T = 32$ mm ist dagegen die Energieabsorption höher als bei der vergleichbaren Kalksteinfraktion und auch höher als im geschlossenen Drucktopf. Bei weiterer Drucktopföffnung gleichen sich die Verläufe der Energieabsorption von Kalkstein und Quarz wieder einander an.

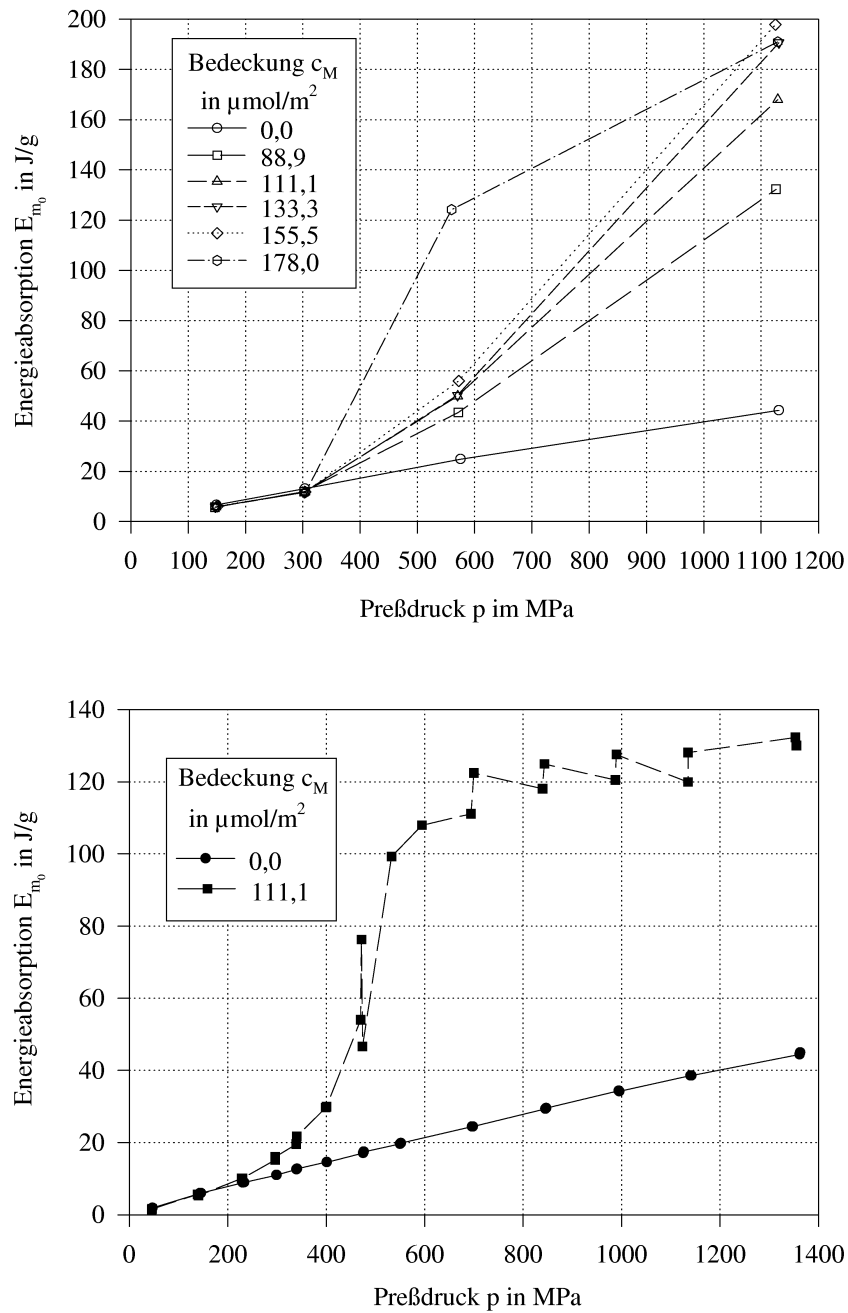


Abbildung 4.17: Energieabsorption von Kalkstein $<50 \mu\text{m}$ im Drucktopf $D_T = 32 \text{ mm}$ in Abhängigkeit von der Zugabe von n-Hexansäure

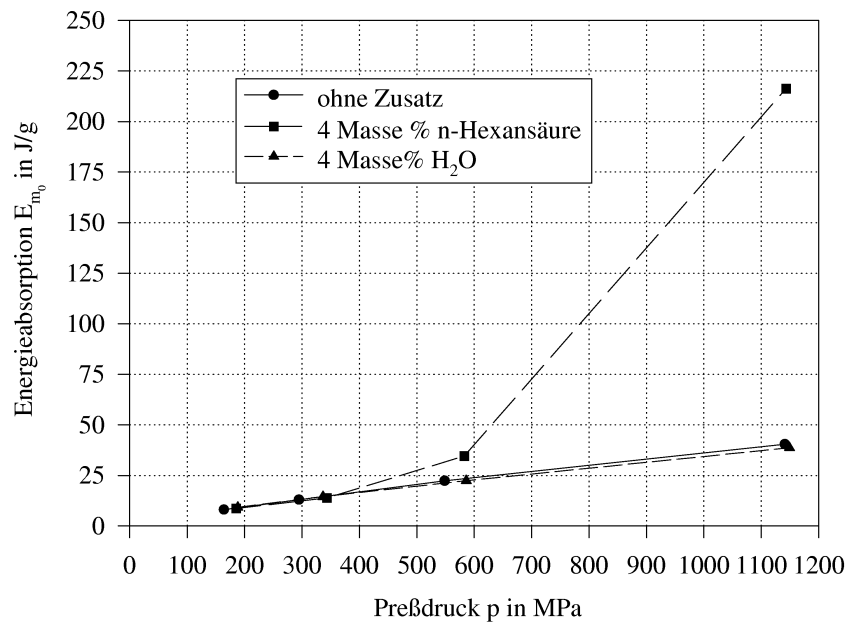
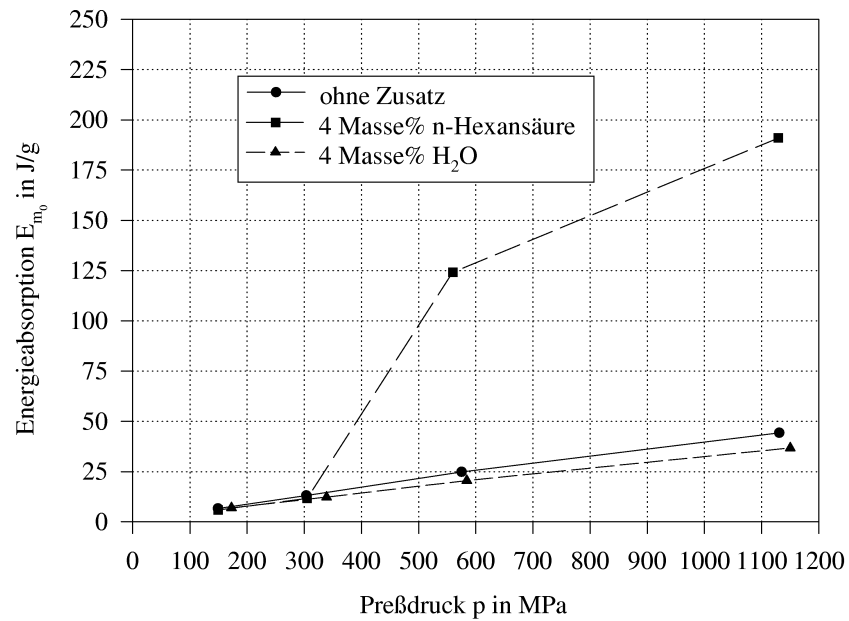
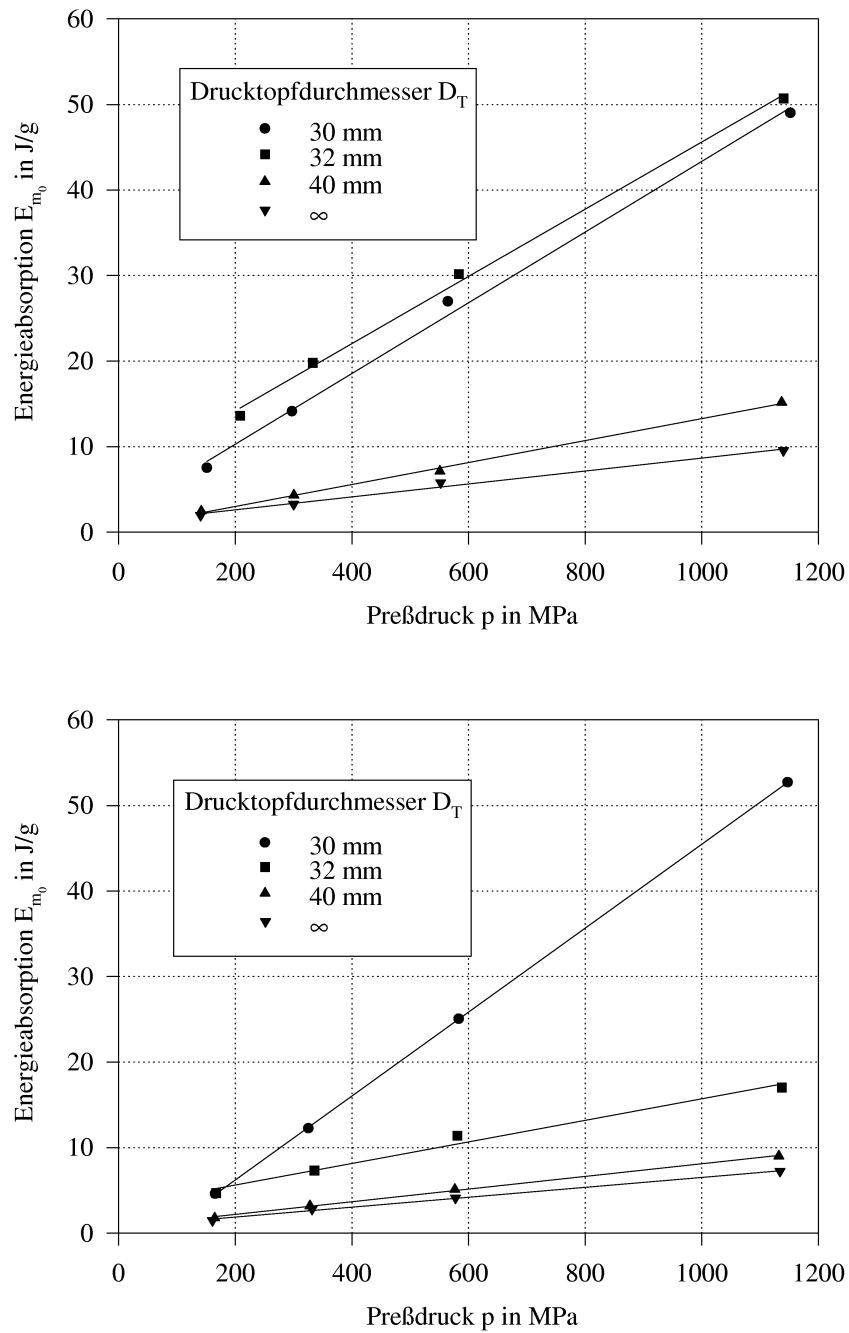


Abbildung 4.18: Energieabsorption von Kalkstein $<50 \mu\text{m}$ (oben) und $40\text{-}50 \mu\text{m}$ (unten) bei Zusatzstoffzugabe von 4 Masse% (oder ca. 10 Volumen%) n-Hexansäure oder Wasser

Abbildung 4.19: Energieabsorption Quarz oben Ballotini unten (Fraktion 40-50 μm)

Die Ballotini zeigen, entsprechend der Masseverdrängung, nur im geschlossenen Drucktopf eine dem Quarz und Kalkstein vergleichbar hohe Energieabsorption. Hier steigt die Energieabsorption sogar stärker an als bei den anderen Materialien. Hat der Drucktopf eine seitliche Öffnung, so ist die Energieabsorption generell sehr klein. Da die Energieabsorption auf die Anfangsmasse m_0 unter dem Stempel bezogen wird, ist die niedrige Energieabsorption vor allem als Resultat der hohen Masseverdrängung zu werten. Tabelle 4.1 zeigt die Anstiege und die Ordinatenwerte der an die Energieabsorption angepaßten Geraden. Unklar ist, wie der große negative Absolutwert der Energieabsorption bei den Ballotini zustande kommt, vor allem weil damit die Anpassung einer Gerade sehr genau ist ($r^2 = 1,0$). Dies bewirkt aber, daß die Energieabsorption wesentlich stärker als bei den anderen Materialien ansteigt.

Tabelle 4.1: Anstiege und Ordinatendurchgänge aus der Anpassung der Energieabsorption mit Geraden (Quarz, Ballotini und Kalkstein der Fraktion 40-50 μm)

D_T	Quarz		Ballotini		Kalkstein	
	$\frac{dE_{m_0}}{dp}$	$E_{m_0}(0)$	$\frac{dE_{m_0}}{dp}$	$E_{m_0}(0)$	$\frac{dE_{m_0}}{dp}$	$E_{m_0}(0)$
30	0,041	2,0	0,049	-3,6	0,040	3,7
32	0,039	6,3	0,013	3,1	0,033	3,4
40	0,013	0,4	0,007	0,7	0,015	1,8
∞	0,008	1,1	0,006	0,7	0,006	1,8

D_T - Drucktopfdurchmesser in mm

$\frac{dE_{m_0}}{dp}$ - Anstieg der Energieabsorption in (J/g)/MPa

$E_{m_0}(0)$ - Durchgang bei $p = 0$ in J/g

Generell muß für den Verlauf der Energieabsorption über dem Preßdruck festgestellt werden, daß bei einem Preßdruck $p = 0$ auch die Energieabsorption gleich Null sein muß. Deshalb sind die ermittelten linearen Abhängigkeiten nur für den hier untersuchten Druckbereich gültig und für Preßdrücke kleiner als der niedrigste untersuchte Preßdruck ist ein nichtlinearer Verlauf zu erwarten, so daß die Kurve dann durch den Koordinatenursprung verläuft.

4.3 Zuwachs der spezifischen Oberfläche

Mit der Betrachtung des Zuwachses der spezifischen Oberfläche ΔS_{m_0} (siehe auch Abschnitt 4.1.3) ergibt sich eine integrale Größe zur Charakterisierung des Zerkleinerungsfortschritts, die in Abhängigkeit der Untersuchungsparameter Preßdruck, Energieabsorption, Zusatzstoffmenge und der seitlichen Öffnung des Drucktopfes dargestellt werden kann.

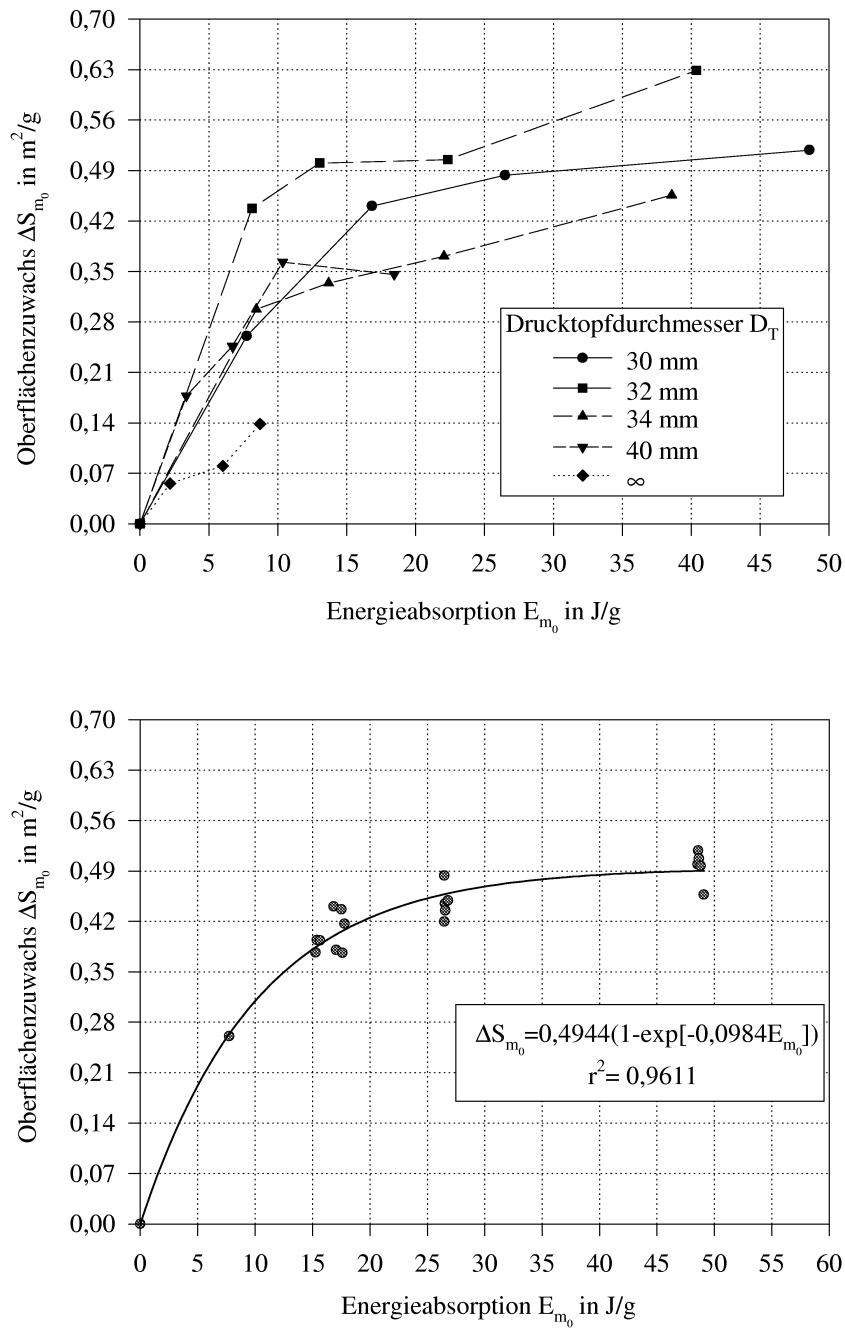


Abbildung 4.20: Oberflächenzuwachs (oben) von Kalkstein 40-50 μm ohne Zusatzstoff und Wiederholungsmessungen im geschlossenen Drucktopf $D_T = 30$ mm (unten)

Betrachtet man zunächst, analog zur Energieabsorption, den dort größeren Einfluß der seitlichen Öffnung des Drucktopfs, zeigt sich für die Versuche mit Kalkstein 40-50 μm ein kleinerer Zuwachs je größer die seitliche Öffnung ist. Dieses von der Öffnungsweite abhängige Verhalten findet sich bei allen Zugabemengen des Zusatzstoffs wieder. Ausnahmen bilden nur die Ergebnisse im Drucktopf $D_T = 32\text{ mm}$, bei denen der Oberflächenzuwachs der Versuche ohne Zusatzstoff und mit niedrigen Konzentrationen n-Hexansäure ($c_M = 3,8$ und $7,6\text{ }\mu\text{mol/m}^2$) größer als der im geschlossenen Drucktopf ist. Abbildungen 4.20 und 4.21 zeigen den Oberflächenzuwachs bei der Beanspruchung von Kalkstein 40-50 μm in verschiedenen Drucktöpfen, ohne und mit $c_M = 15,1\text{ }\mu\text{mol/m}^2$ n-Hexansäure.

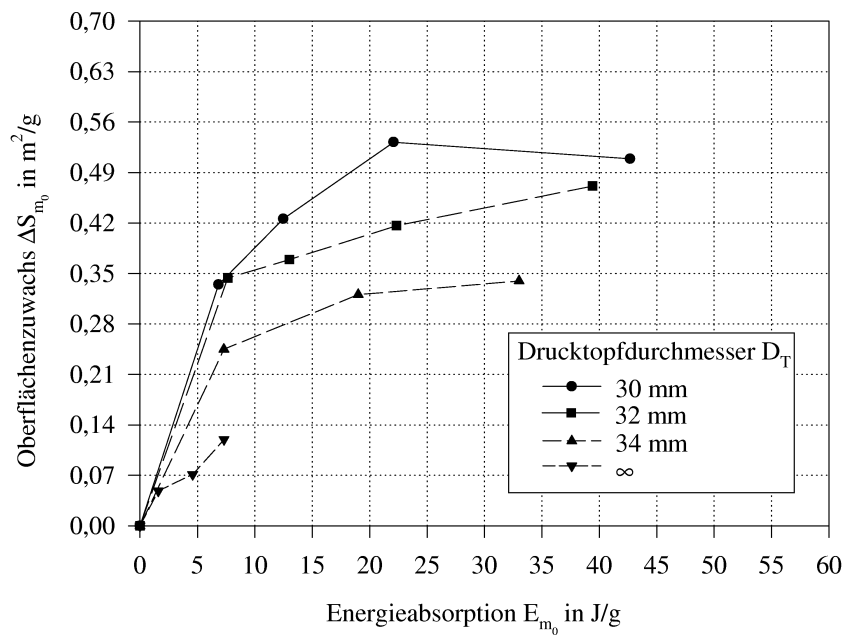


Abbildung 4.21: Oberflächenzuwachs von Kalkstein 40-50 μm mit $c_M = 15,1\text{ }\mu\text{mol/m}^2$ n-Hexansäure

Bei den Wiederholungsmessungen im geschlossenen Drucktopf zeigen sich die Schwankungen der Oberflächenwerte um eine angepasste Exponentialfunktion (Abbildung 4.20 unten). Von einer Anpassung an die Versuche in verschiedenen Drucktöpfen und mit Zusatzstoffzugabe wurde allerdings abgesehen, da für die Anpassung zu wenige Meßpunkte zu einer Kurve beitragen und die Fehler durch die Partikelgrößenmessungen hier zu Fehlinterpretationen führen können.

Allgemein zeigt sich aber doch, daß die Werte des Oberflächenzuwachses bei kleinen Energieabsorptionen für alle Drucktöpfe ein gleiches Niveau zeigen. Erst wenn die Energieabsorption steigt, spreizen sich die einzelnen Kurven auf und der Oberflächenzuwachs strebt einem Grenzwert entgegen, der von der Öffnungsweite des Drucktopfes abhängt.

Der Einfluß der n-Hexansäure ist nicht einheitlich. Grundsätzlich ist in allen Drucktöpfen ein geringerer Oberflächenzuwachs zu erkennen. Allerdings können nur bei Versuchen, bei denen bei Erreichen der Maximalkraft viel Probenmasse im Beanspruchungsraum verblieben ist, tendenzielle Aussagen über den Einfluß der n-Hexansäure getroffen werden, und sich dann ein degressives Ansteigen der Kurven über der Energieabsorption zeigt.

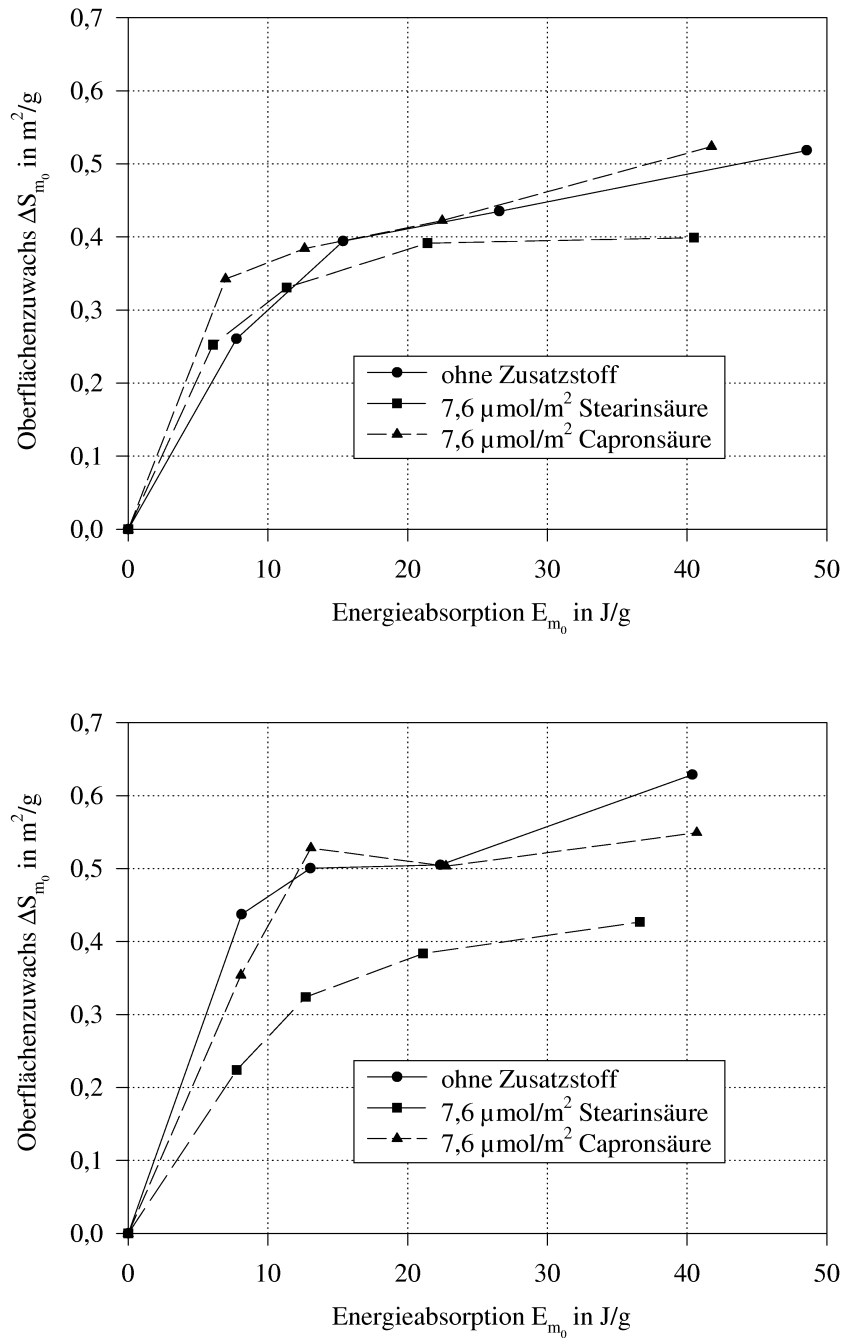


Abbildung 4.22: Zuwachs der spezifischen Oberfläche bei der Zerkleinerung von Kalkstein 40-50 μm mit Stearinsäure im Vergleich zur Zerkleinerung ohne Zusatzstoff und mit n-Hexansäure (Capronsäure); $D_T = 30$ mm (oben) und $D_T = 32$ mm

Verbleibt nach der Beanspruchung nur eine geringe Masse im Beanspruchungsraum, lassen sich große Schwankungen bei den gemessenen Partikelgrößenverteilungen erkennen, so daß sich keine eindeutige Aussagen hinsichtlich eines Einflusses des Zusatzstoffs treffen lassen. Tendenziell ordnen sich die Werte des Oberflächenzuwachses aller Messungen dem größeren Einfluß der seitlichen Öffnung des Drucktopfs unter, zeigen aber nicht unbedingt ein degressives Anwachsen mit zunehmender Energieabsorption. Vornehmlich ist zu vermuten, daß bei der Beanspruchung ein sehr festes Agglomerat entstanden ist, welches bei der Naßdispergierung mit Ultraschall nicht aufgebrochen werden kann (durchschnittliche Dispergierzeit betrug immerhin 15 Minuten). Auffällig ist desweiteren, daß die Zusatzstoffmenge ebenfalls einen Einfluß besitzt. So zeigen die Messungen bei der Zusatzstoffkonzentration $c_M = 3,8 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ über alle Versuche die größten Abweichungen vom erwarteten Verlauf des Oberflächenzuwachses. Mit zunehmender Bedeckung der Partikel mit n-Hexansäure lassen sich die Proben dann wieder leichter dispergieren.

Für Kalkstein $40\text{--}50 \mu\text{m}$ mit Stearinsäure (Zusatzstoffmenge $c_M = 7,6 \mu\text{mol}/\text{m}^2$) ist der Oberflächenzuwachs im geschlossenen Drucktopf geringer als ohne Zusatz oder mit $c_M = 7,6 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ n-Hexansäure (Abbildung 4.22 oben). Nur bei geringer Energieabsorption ist der Oberflächenzuwachs größer als bei unbehandeltem Material. Im geöffneten Drucktopf $D_T = 32 \text{ mm}$ ist der Oberflächenzuwachs deutlich kleiner als bei den Versuchen ohne Zusatz oder mit $c_M = 7,6 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ n-Hexansäure.

Durch die Wasserzugabe (1,5 Masse% H_2O) zu Kalkstein $40\text{--}50 \mu\text{m}$ ist der Oberflächenzuwachs bei den Versuchen im geschlossenen Drucktopf größer, obwohl die Energieabsorption deutlich kleiner ist. In den offenen Drucktöpfen ist der Verlauf des Oberflächenzuwachses nahezu identisch mit dem der Versuche mit getrocknetem Ausgangsmaterial. Die Werte des Oberflächenzuwachses sind aber entsprechend der Energieabsorption größer.

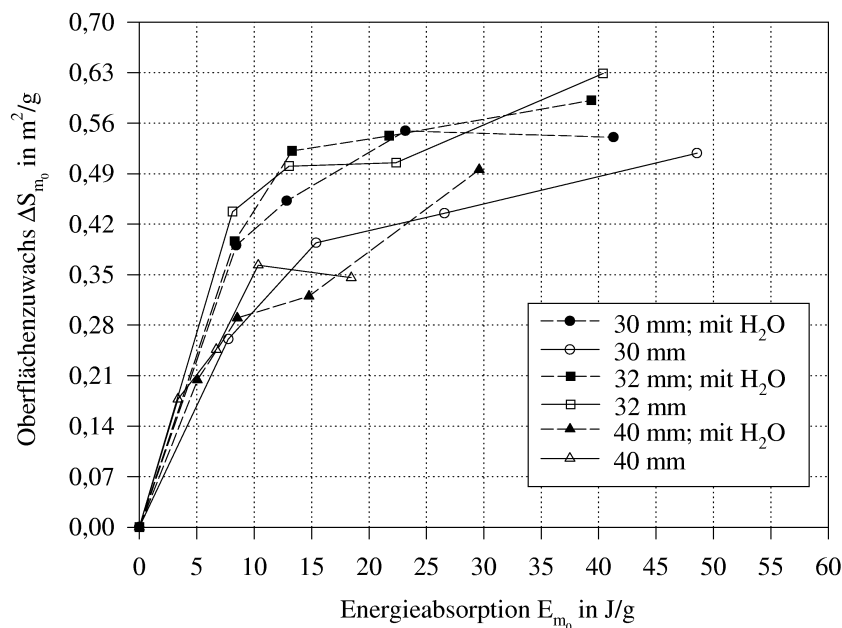


Abbildung 4.23: Oberflächenzuwachs von Kalkstein $40\text{--}50 \mu\text{m}$ mit 1,5 Masse% H_2O im Vergleich zu getrocknetem Material

Der Oberflächenzuwachs bei den Untersuchungen der breiten Kalksteinfraktion $<50\ \mu\text{m}$ ohne Zusatzstoff zeigt die gleichen Tendenzen wie beim eng fraktionierten Kalkstein. Deutlich ist der Einfluß des Drucktopfdurchmessers mit einer Abnahme des Oberflächenzuwachses, besonders bei den weit geöffneten Drucktöpfen $D_T = 40\ \text{mm}$ und ∞ , zu erkennen (Abbildung 4.24). Es zeigt sich aber auch, daß der Oberflächenzuwachs in den Drucktöpfen $D_T = 32$ und $34\ \text{mm}$ dem im geschlossenen Drucktopf vergleichbare Werte liefert. Vor allem sind bei kleinen Energieabsorptionen die Werte des Oberflächenzuwachses größer als im geschlossenen Drucktopf. Auch im Vergleich mit den Ergebnissen der engen Kalksteinfraktion $40\text{-}50\ \mu\text{m}$ ist dieser Effekt so zu interpretieren, daß durch die verwendete Konfiguration hier der betrachtete Beanspruchungsraum nicht mit dem tatsächlichen übereinstimmt. Bei einem horizontalen Masseaustrag erfolgt ein Aufstau an der Drucktopfwand, bei dem die Beanspruchung und die Zerkleinerung dadurch größer ist, je kleiner der Drucktopfdurchmesser wird. Dadurch erfolgt die Zerkleinerung nicht nur im zugrundegelegten Bereich direkt unter dem Stempel.

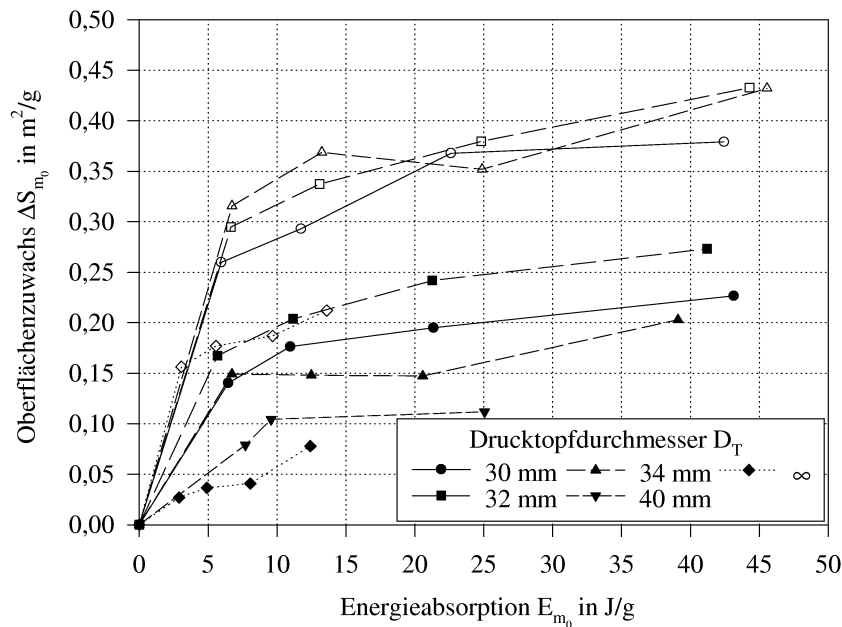


Abbildung 4.24: Oberflächenzuwachs von Kalkstein $<50\ \mu\text{m}$ in verschiedenen Drucktöpfen und Einfluß der Dispergierzeit auf das Zerkleinerungsergebniss (ungefüllte Symbole: Dispergierzeit >30 Minuten Ultraschall)

Die bei der Messung der Partikelgrößenverteilungen gemachten Erfahrungen hinsichtlich der Dispergierung der entstandenen Preßagglomerate widerspiegeln sich ebenfalls bei den in Abbildung 4.24 dargestellten Oberflächenzuwächsen für die Kalksteinfraktion $<50\ \mu\text{m}$. Es zeigte sich, daß nach dem bisher durchgeführten Schema nach einer Dispergierzeit von 10-15 Minuten die Änderungen in der Partikelgrößenverteilung nicht mehr größer sind als der Meßfehler des Geräts (ca. 2 %). Den Untersuchungen im Versuchsfeld $40\text{-}50\ \mu\text{m}$ wurden die dabei gemessenen Partikelgrößenverteilungen zur Charakterisierung der Zerkleinerung zugrundegelegt.

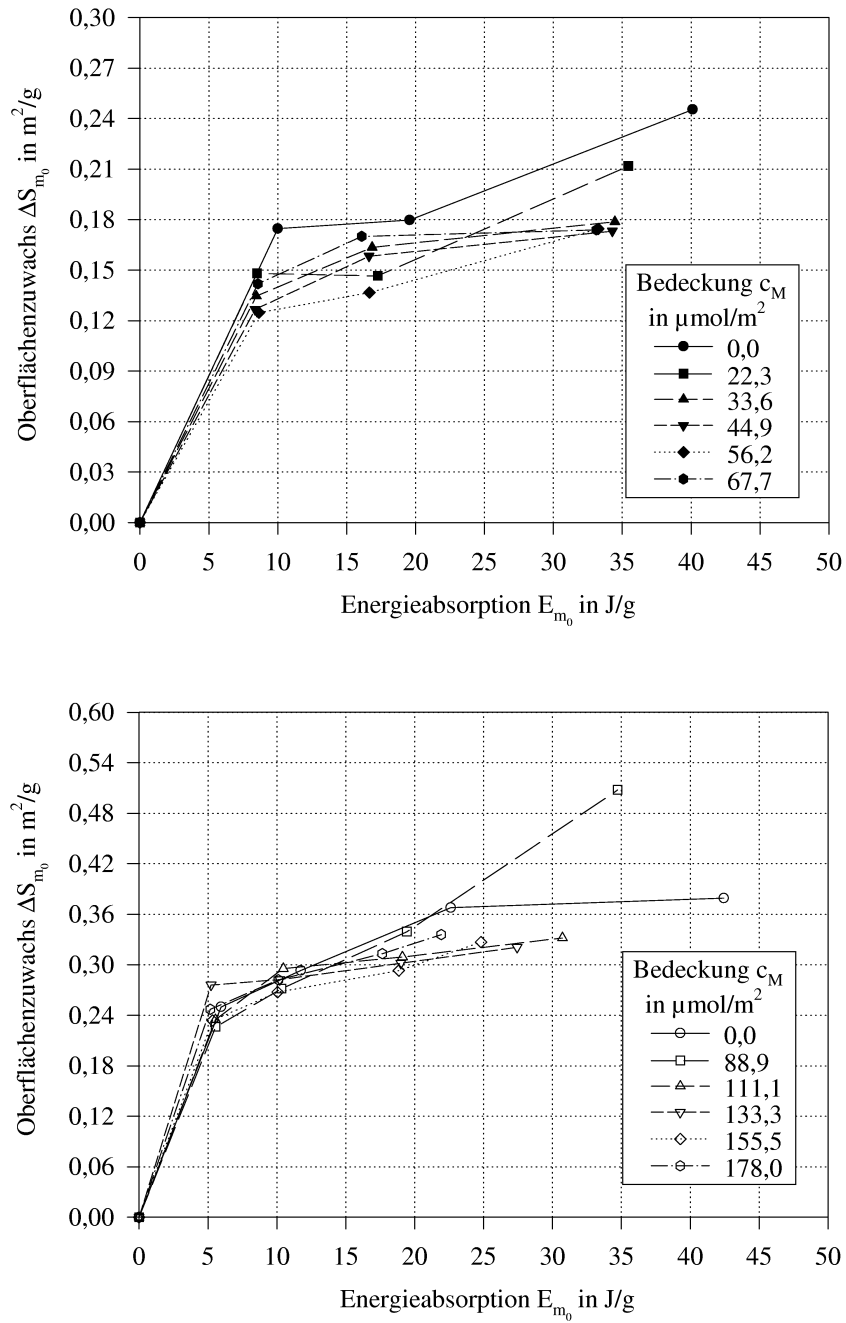


Abbildung 4.25: Oberflächenzuwachs im Drucktopf $D_T = 30$ mm für Kalkstein $< 50 \mu\text{m}$ mit n-Hexansäure; Versuche mit kurzer (oben) und langer (unten) Dispergierzeit

Es zeigten sich aber viele Unstimmigkeiten im Verlauf des Oberflächenzuwachses in Abhängigkeit von der Beanspruchung. Für eine verlängerte Dispergierzeit zeigte sich dann, daß ein Plateau erreicht wurde und sich die Desagglomeration mit einer weiteren Ultraschallbehandlung fortsetzt. Die Partikelgrößenverteilungen verschieben sich dann nochmals entscheidend in den Feinbereich. Dadurch ergeben sich aber Dispergierzeiten von über 30 Minuten, nach denen sich die Partikelgrößenverteilungen dann nicht mehr ändern. Durch die langen Dispergierzeiten und durch Beachtung grundsätzlicher Abhängigkeiten (z.B. $\Delta S_m(800 \text{ kN}) \geq \Delta S_m(400 \text{ kN})$) konnten die Schwankungen in den Messungen der Partikelgrößenverteilungen verringert werden. Grundsätzlich ist aber festzustellen, daß auch bei den kürzeren Dispergierzeiten die durch die Drucktopföffnung und den Zusatzstoff beeinflusste Zerkleinerung, vor allem, wenn große Mengen des Anfangsmaterials beansprucht werden, durch die Partikelgrößenverteilungen richtig wiedergegeben werden.

Da nur bei den Untersuchungen mit Bedeckungen $c_M \geq 88,9 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ n-Hexansäure die Partikelgrößenverteilungen mit langen Dispergierzeiten gemessen wurden, ergeben sich Probleme der direkten Vergleichbarkeit zwischen allen Versuchen. Tendenzielle Aussagen sind dennoch möglich. Abbildung 4.25 zeigt den Oberflächenzuwachs über der Energieabsorption in Abhängigkeit von der Zugabe von n-Hexansäure im geschlossenen Drucktopf. n-Hexansäure bewirkt eine leichte Erniedrigung des Oberflächenzuwachses, diese ist aber nicht entsprechend einer Zugabemenge eindeutig zuordenbar.

Zeigt sich der Einfluß der n-Hexansäure im Drucktopf $D_T = 32 \text{ mm}$ auch zunächst so, daß sie den Oberflächenzuwachs verringert (Abbildung 4.26 oben), so wächst die spezifische Oberfläche bei weiterer Zugabe von n-Hexansäure stark an (Abbildung 4.26 unten). Dies sind die Versuche, bei denen auch, bedingt durch den großen Massetransport bei hohem Preßdruck, die Energieabsorption groß ist und viele Zerkleinerungsvorgänge stattfinden. Die Verläufe des Oberflächenzuwachses gleichen sich dabei einer einzelnen Exponentialfunktion an und der Oberflächenzuwachs ist dann nur noch von der Energieabsorption abhängig.

Im Drucktopf $D_T = 34 \text{ mm}$ ist bei Zugabe von n-Hexansäure $c_M \geq 88,9 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ der Oberflächenzuwachs kleiner als beim unbehandelten Material. Auch bei der erhöhten Energieabsorption durch die n-Hexansäure werden die Werte der Versuche mit unbehandeltem Material nicht erreicht. Im seitlich völlig offenen Drucktopf $D_T = \infty$ wurde ebenfalls eine leichte Verringerung des Oberflächenzuwachses durch die n-Hexansäure ermittelt. Eine direkte Abhängigkeit von der Zugabemenge n-Hexansäure ist aber in beiden Drucktöpfen nicht erkennbar.

In Abbildung 4.27 oben ist der Oberflächenzuwachs bei der Beanspruchung der breiten Fraktion Kalkstein $< 50 \mu\text{m}$ mit hohen Masseanteilen n-Hexansäure und Wasser, jeweils 4 Masse%, dargestellt. Dieser Masseanteil n-Hexansäure entspricht der Bedeckung $c_M = 178,0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ und wurde schon diskutiert. Bei der Zugabe von Wasser zeigt sich, daß der Zuwachs der spezifischen Oberfläche geringer ist, als beim unbehandelten Material. Wasser setzt hier nicht nur die Energieabsorption herab, sondern auch den Oberflächenzuwachs. Bei der engen Kalksteinfraktion $40\text{--}50 \mu\text{m}$ mit 4 Masse% Zusatzstoff ist eine kleinere Zerkleinerungswirkung bei gleichen Energieeinträgen sowohl bei der Zugabe von n-Hexansäure, als auch von Wasser, zu erkennen. Die Oberflächenvergrößerungen gleichen sich bei beiden Zusatzstoffen.

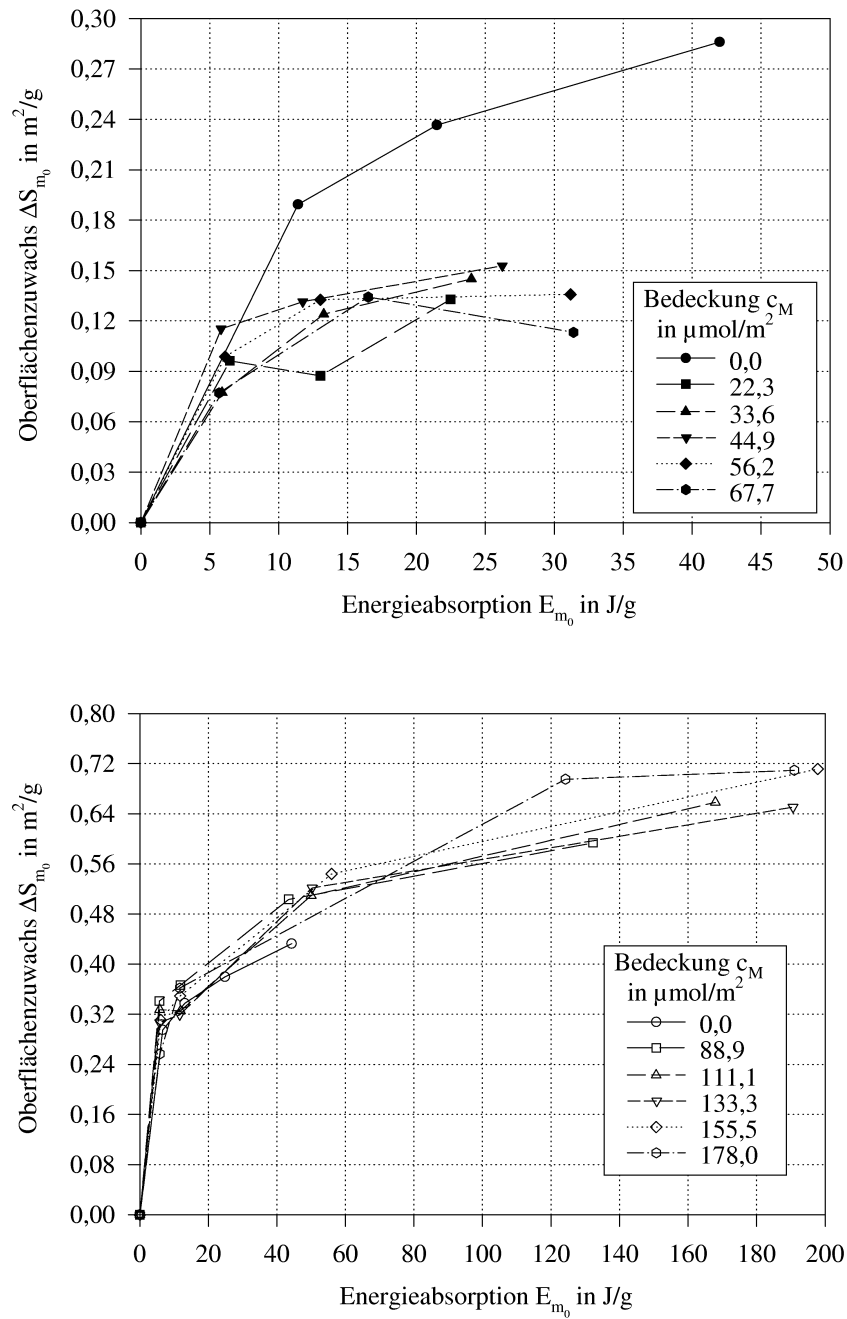


Abbildung 4.26: Oberflächenzuwachs der Versuche mit Kalkstein $< 50 \mu\text{m}$ im Drucktopf $D_T = 32 \text{ mm}$; Versuche mit kurzer (oben) und langer (unten) Dispergierzeit

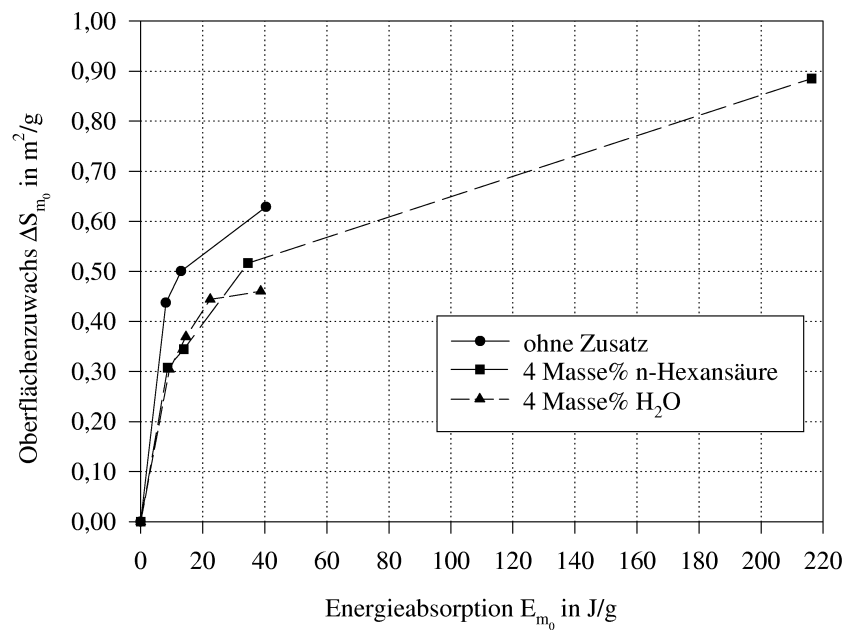
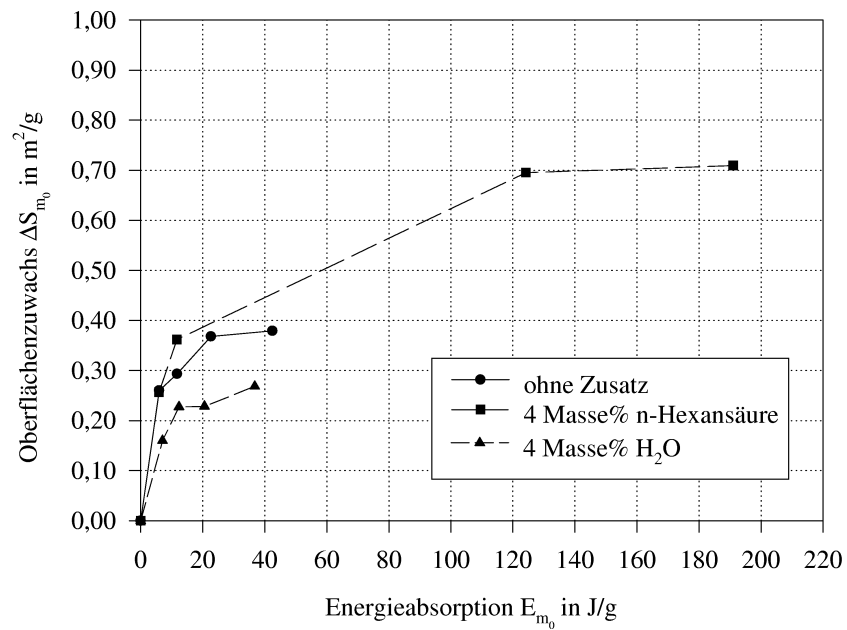


Abbildung 4.27: Oberflächenzuwachs von Kalkstein $<50 \mu m$ (oben) und $40-50 \mu m$ (unten) bei Zusatzstoffzugabe von 4 Masse% (oder ca. 10 Volumen%) n-Hexansäure oder Wasser

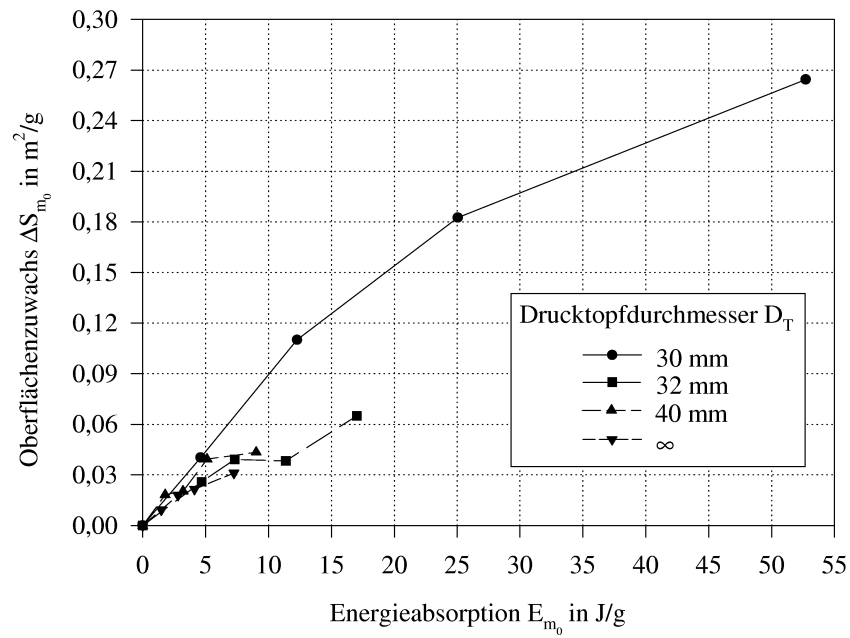
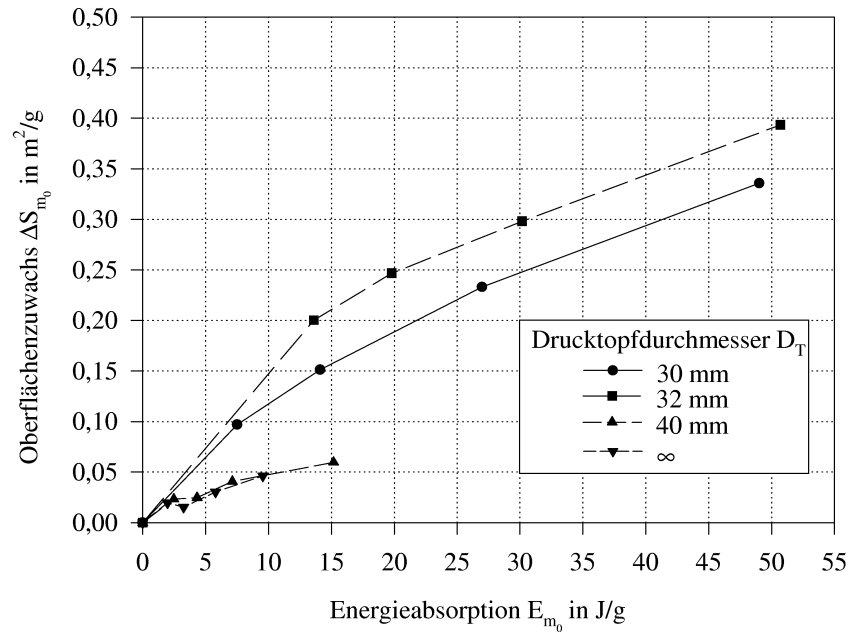


Abbildung 4.28: Oberflächenzuwachs bei der Beanspruchung von Quarz (oben) und Bal-lotini (unten) (Fraktion 40-50 μm)

Durch die großen möglichen Energieeinträge bei der Zugabe von n-Hexansäure erhöht sich die Zerkleinerung deutlich. Der Effekt ist, daß durch die große Masseverdrängung bei hohen Pressungen das Gutbett viel Energie aufnimmt und die Zerkleinerung dann auch entsprechend hoch sein kann.

Die Zerkleinerung bei den Materialien Quarz und Ballotini ist kleiner als bei der Kalksteinfraktion 40-50 μm . Betrachtet man zuerst die Zerkleinerung im geschlossenen Drucktopf, zeigt sich, daß sich der Quarz trotz gleichem Energieeintrag schwerer zerkleinern läßt, was an der größeren Härte des Materials liegt. Noch schlechter können die Ballotini zerkleinert werden. Die Erklärung kann einerseits in der Härte des Materials liegen, was aber zu keiner niedrigeren Zerkleinerung als bei Quarz führen sollte. Andererseits scheint vielmehr, daß auch die sphärische Gestalt eine Krafteinleitung, die zum Bruch führen kann, schwieriger macht. Zusätzlich handelt es sich bei Quarz und Kalkstein um vorgebrochene Materialien, die dadurch schon Vorschädigungen besitzen können. Ballotini haben dagegen, bedingt durch das Herstellungsverfahren, kaum Inhomogenitäten, die eine Rißeinleitung erleichtern. Bei großen Drucktopfdurchmessern $D_T = 40 \text{ mm}$ und ∞ ist der Oberflächenzuwachs durch die Beanspruchung bei beiden Materialien sehr klein.

4.4 Verdichtungsverhalten der Gutbetten

4.4.1 Verdichtung nach der Beanspruchung

Die Beanspruchung der Gutbetten hat, neben der Zerkleinerung des Materials, vor allem auch eine Verdichtung zur Folge. Die Verdichtung eines Gutbetts kann als eine doppelte Normierung auf die Anfangsdichte ρ_0 und der größtmöglichen Dichte ρ_∞ durch einen Preßdruck $p \rightarrow \infty$, approximiert durch die Reindichte ρ_{rein} des Materials, dimensionslos dargestellt werden:

$$\Theta = \frac{\rho - \rho_0}{\rho_\infty - \rho_0} = \frac{\left(\frac{4m_e}{\pi(D_S)^2(h_0 - s)} \right) - \rho_0}{\rho_{rein} - \rho_0}$$

Die Anfangsdichte ρ_0 ergibt sich aus der Einwaage in den Drucktopf:

$$\rho_0 = \frac{4m_0}{\pi(D_S)^2 h_0}$$

Dabei ist $h_0 = 10 \text{ mm}$ die Gutbetthöhe als konstante Gutbetthöhe vor der Beanspruchung für alle Versuche und m_0 ist die Einwaage in den geschlossenen Drucktopf. Für die Berechnung der Dichte ρ wird die Masse m_e unter dem Stempel nach der Beanspruchung eingesetzt. Unklarheit besteht über die bei der Berechnung der Dichte ρ einzusetzende Gutbetthöhe.

Wird das Gutbett belastet, so finden in den betrachteten Fällen

- Fließvorgänge

- Verdichtungsvorgänge
- Agglomerationsvorgänge
- Bruchvorgänge
- elastische und plastische Deformationen

während der Energieübertragung statt. Daß elastische Deformationen auftreten, zeigt sich in den Rückdehnungskurven der Kraft-Weg-Kurven, die sich aus einem elastischen Anteil und einem Anteil irreversibler Umordnungen durch Spannungen (Deckeln) im Agglomerat zusammensetzen. Legt man für die Berechnung der Dichte ρ den bei der maximalen Kraft F_{max} zurückgelegten Preßweg s_{max} zugrunde, betrachtet man eine Verdichtung, die die gesamte elastische Deformation beinhaltet. Dabei können sich bei hohen Belastungen, bedingt durch die Meßfehler in der Wegmessung und vor allem bei der Bestimmung der Endmasse m_e , sogar Dichten des Preßlings ergeben, die über der Feststoffdichte des Materials liegen. Betrachtet man den Preßweg s_e nach der Beanspruchung, ist der Preßling einerseits zwar rückgedehnt, aber auch von den irreversiblen Umordnungen beeinflusst, so daß die resultierende Dichte kleiner ist, als die Dichte der räumlichen Anordnung der Partikel durch die Belastung.

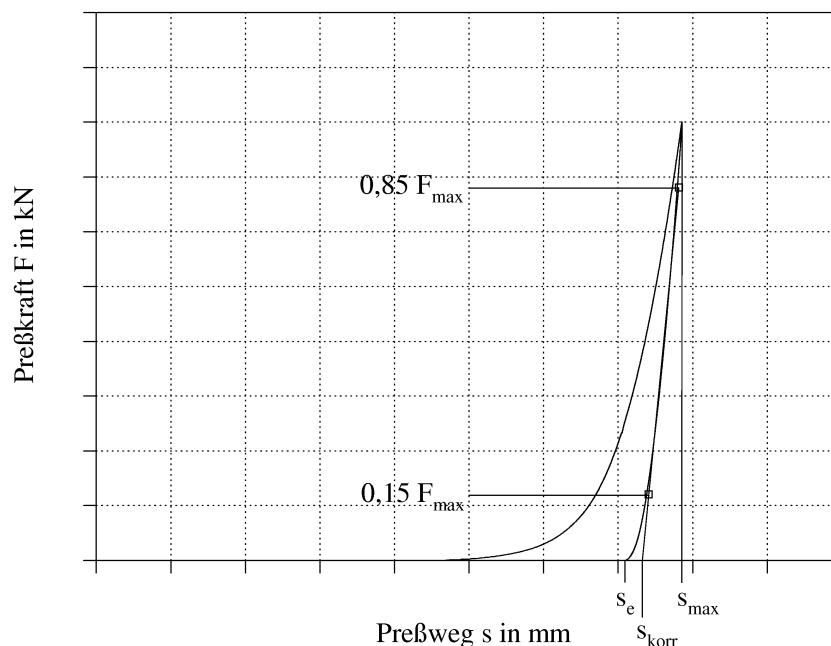


Abbildung 4.29: Korrigierter Preßweg s_{korr} aus der mit einer Gerade angepassten Entlastungskurve

Um zu einem Dichtewert ρ zu gelangen, der unbeeinflusst von der elastischen Deformation ist, und auch die irreversiblen Umordnungsvorgänge nicht mit beschreibt, wird angenommen, daß die Rückdehnungskurve, die sich weitestgehend als Gerade zeigt, nur bei kleinem Preßdruck durch die irreversiblen Umordnungen beeinflusst wird.

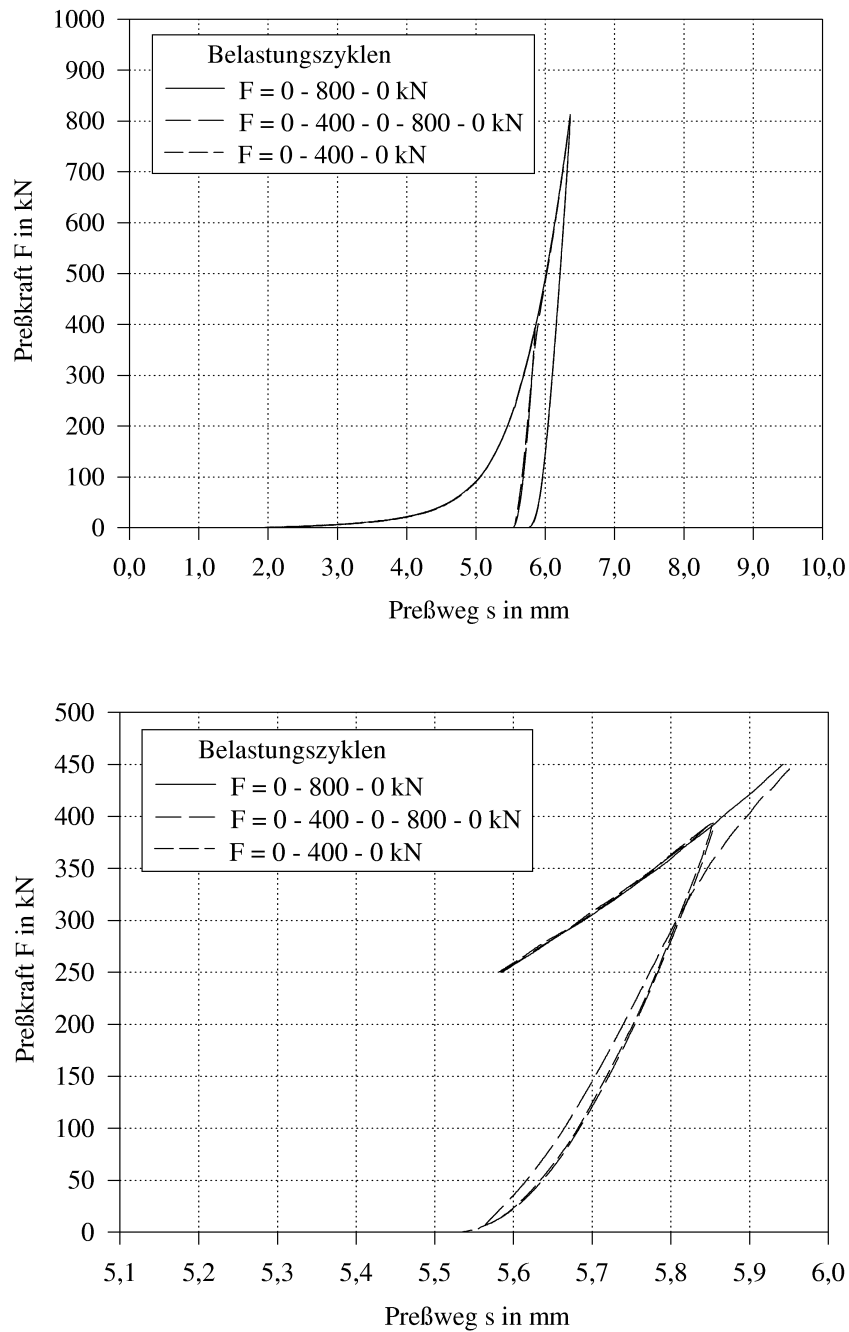


Abbildung 4.30: Ent- und Belastung von Kalkstein 40-50 μm mit 3,8 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ n-Hexansäure eines bei 400 kN entstandenen Agglomerats im Vergleich zu einfacher Belastung mit 400 oder 800 kN (oben: vollständige Belastungszyklen, unten: Ent- und Belastungszyklen der Rückdehnungskurven)

Abbildung 4.30 zeigt die Entlastungskurve eines bis $F_{max} = 400$ kN belasteten Gutbetts und auch die Kraft-Weg-Kurve einer erneuten Belastung. Für den Fall, daß sich das Gutbett ausschließlich elastisch rückdehnt, müßten beide Kurven übereinander liegen. Deutlich zeigt sich aber in Abbildung 4.30 unten eine Hysterese, die beide Kurven bilden. Die Belastungskurve der erneuten Beanspruchung verläuft nahezu parallel zur vorherigen Entlastungskurve und ist um den Betrag der Abweichung durch die irreversiblen Umordnungen bei der Rückdehnung verschoben. Deshalb wird in einem Bereich von $0,15 F_{max} - 0,85 F_{max}$ die Rückdehnungskurve mit einer Gerade angepaßt und eine Approximation auf die Achse des Preßwegs s durchgeführt. Der Schnittpunkt mit der s -Achse (s. Abbildung 4.29) liefert dann den rückdehnungskorrigierten Preßweg s_{korrr} und bildet die Grundlage für die Berechnung der Dichte:

$$\rho = \frac{4m_0}{\pi (D_S)^2 (h_0 - s_{korrr})}$$

Betrachtet man nun die Verdichtung über dem Preßdruck für Kalkstein $40-50 \mu\text{m}$ und $<50 \mu\text{m}$, macht sich die seitliche Öffnung des Drucktopfs durch dabei kleinere erreichte Dichten bemerkbar (Abbildung 4.31). Werden im geschlossenen Drucktopf sehr hohe Verdichtungen von über $\Theta > 0,9$ erreicht, sinken sie mit zunehmender Öffnung des Drucktopfs deutlich ab. Die geringsten Verdichtungen werden im Drucktopf $D_T = \infty$ erreicht. Kann seitlich ein Widerstand gegen das Verdrängen des Materials aufgebaut werden, ist die Verdichtung deutlich größer. So werden bei einer geringen seitlichen Öffnung im Drucktopf $D_T = 32$ mm Verdichtungsgrade erreicht, die teilweise die im geschlossenen Drucktopf übersteigen. Ein geringer zugelassener radialer Materialtransport bewirkt hier hinsichtlich der Verdichtung, daß sich das Material besser einordnen kann.

Der Zusatz von n-Hexansäure bewirkt bei Kalkstein beider Fraktionen im geschlossenen Drucktopf eine höhere Verdichtung. Hier ist vor allem der Einfluß der Verringerung des inneren Reibungswinkels durch die n-Hexansäure zu erkennen, was die Um- und Einordnung der Partikel erleichtert und die Verdichtung auch bei kleineren Pressungen erhöht. Bei den großen Zugabemengen n-Hexansäure zum Kalkstein $<50 \mu\text{m}$ werden bei hohen Pressungen sogar Verdichtungswerte von $\Theta \sim 1,0$ erreicht (Abbildung 4.32).

Die Untersuchungen an Kalkstein $40-50 \mu\text{m}$ mit n-Hexansäure bis zu einer Bedeckung $c_M = 30,2 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ in den seitlich offenen Drucktöpfen zeigen, daß der Zusatz die Verdichtung verringert. Dabei ist die Verringerung mit steigendem Drucktopfdurchmesser größer. Bei großen Zugabemengen $c_M > 88,9 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ n-Hexansäure zur Kalksteinfraktion $<50 \mu\text{m}$ sinkt die Verdichtung im Drucktopf $D_T = 32$ mm zwar ab, steigt aber im Drucktopf ohne seitliche Behinderung $D_T = \infty$ mit der Zugabe von n-Hexansäure an.

Für das Material Quarz $40-50 \mu\text{m}$ läßt sich die gleiche Abhängigkeit der Verdichtung vom Drucktopfdurchmesser wie beim Kalkstein erkennen: mit steigendem Drucktopfdurchmesser sinkt die Verdichtung. Generell werden hier aber deutlich geringere Verdichtungsgrade als beim Kalkstein $40-50 \mu\text{m}$ erreicht. Ballotini $40-50 \mu\text{m}$ verhalten sich hinsichtlich der Verdichtung analog. Die erreichten Verdichtungen sind dabei kleiner als bei Kalkstein $40-50 \mu\text{m}$, aber größer als bei Quarz.

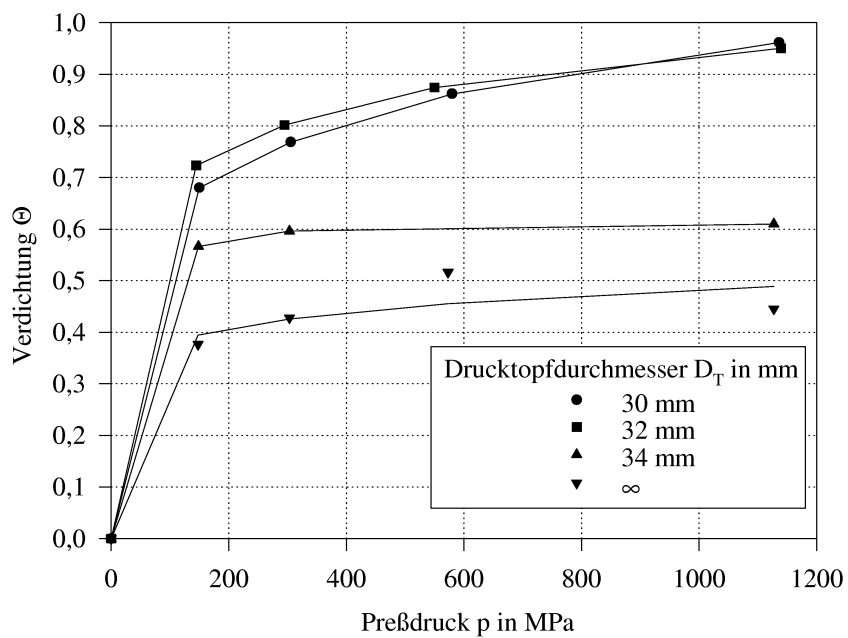
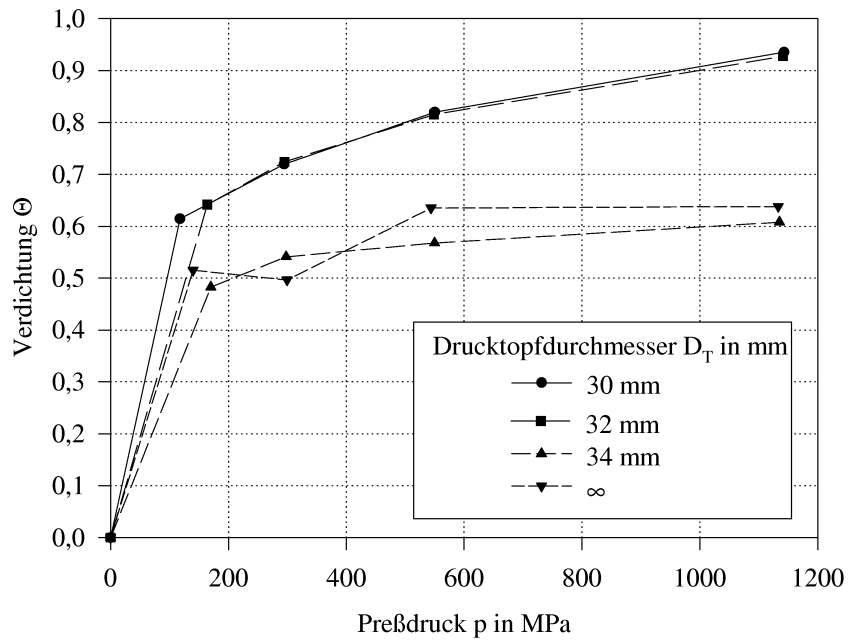


Abbildung 4.31: Verdichtung von Kalkstein 40-50 μm (oben) und <50 μm

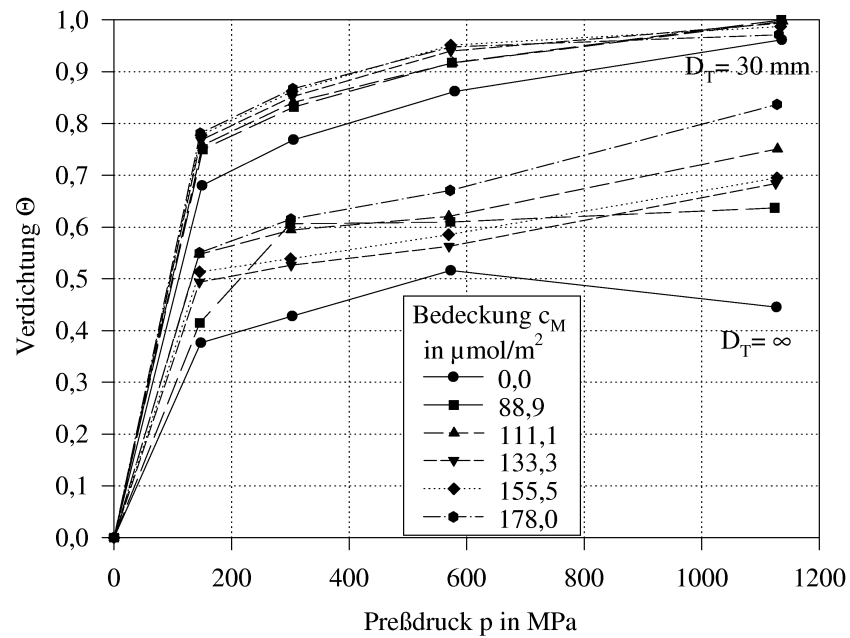
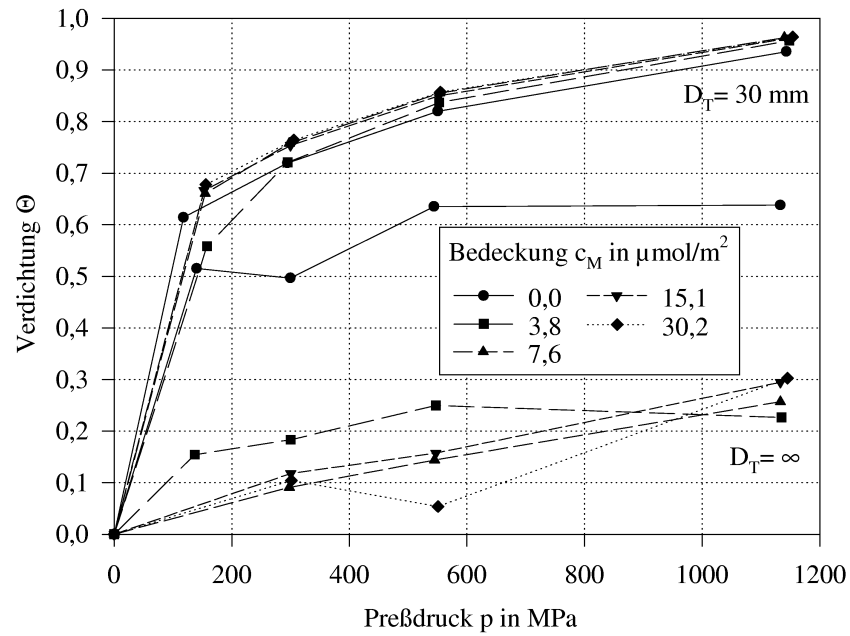


Abbildung 4.32: Einfluß von n-Hexansäure auf die Verdichtung von Kalkstein 40-50 μm (oben) und <50 μm im geschlossenen Drucktopf $D_T = 30 \text{ mm}$ und im seitlich völlig offenen Drucktopf $D_T = \infty$

Ausnahme dabei ist die Verdichtung im seitlich völlig offenen Drucktopf $D_T = \infty$, bei dem eine Verdichtung von ca. 0,95 für die größte Pressung erreicht wird und damit die Verdichtung sogar größer als im geschlossenen Drucktopf ist. In Abbildung 4.33 sind die Verdichtungen für die Materialien Quarz und Ballotini dargestellt.

Nach diesen Ergebnissen haben das Material, die seitliche Öffnung des Drucktopfs und der Zusatzstoff Einfluß auf die erreichte Verdichtung. Das Material bestimmt die Agglomerationsneigung, die bei Kalkstein 40-50 μm wesentlich höher ist als bei Quarz und Ballotini der gleichen Fraktion. Einfluß kann auch der höhere Feinanteil des Kalksteins 40-50 μm (s. Abbildung 3.4) haben, da sich die breite Fraktion Kalkstein $<50 \mu\text{m}$, vor allem im geschlossenen Drucktopf $D_T = 30 \text{ mm}$, am besten verdichten läßt. Die seitliche Öffnung des Drucktopfs bestimmt den Anteil des Probenmaterials, der sich der Beanspruchung durch radiale Bewegung entziehen kann. Dadurch entsteht aber auch eine inhomogene Verdichtung des Materials [59]. Nahe der Achse der radialsymmetrischen Anordnung findet wenig Materialtransport in radialer Richtung statt, kann stark verdichtet werden und es bildet sich dadurch ein "Stützpfeiler". Dieser nimmt die Belastung auf und das Material am Rand der Beanspruchungszone kann weniger verdichtet werden.

Der Zusatzstoff bewirkt einerseits, daß Material leichter aus der Beanspruchungszone transportiert werden kann. Andererseits ist die Umordnung der Partikel durch das Herabsetzen der inneren Reibung erleichtert. Dies führt dazu, daß die Verdichtung größer wird, wenn das gesamte Material in der Beanspruchungszone verbleibt (Kalkstein 40-50 μm und $<50 \mu\text{m}$, Drucktopfdurchmesser $D_T = 30 \text{ mm}$). Bei seitlicher Öffnung sinkt bei geringer Zugabe n-Hexansäure die Verdichtung stark ab. Hier hat die n-Hexansäure, wenn die Belastung klein ist, nur Einfluß auf den Massetransport aus der Beanspruchungszone heraus (Kalkstein 40-50 μm). Stärker agglomeriertes oder verdichtetes Material wird durch die geringe Menge n-Hexansäure nicht beeinflusst. Bei höheren Zugabemengen $c_M > 88,9 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ gewährleistet die n-Hexansäure wieder die Beweglichkeit der Partikel auch bei höheren Pressungen und die Inhomogenität der Verdichtung nivelliert sich. Das Resultat ist eine höhere Verdichtung in den seitlich offenen Drucktöpfen (Kalkstein $<50 \mu\text{m}$, $c_M > 88,9 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ n-Hexansäure).

Für den Kalkstein 40-50 μm ergibt sich eine lineare Abhängigkeit des Zuwachses der spezifischen Oberfläche ΔS_{m_0} von der Verdichtung. Bemerkenswert ist, daß für die Drucktöpfe $D_T = 30 \text{ mm}$, 34 mm und ∞ die Verläufe des Oberflächenzuwachses, auch bei n-Hexansäurezugabe, dicht beieinander liegen (Abbildung 4.34 oben). Für jeden Drucktopf ergibt sich dabei eine spezifische Abhängigkeit.

In den Drucktöpfen $D_T = 30$ und 34 mm steigt der Oberflächenzuwachs mit zunehmender Verdichtung an. Im seitlich völlig offenen Drucktopf $D_T = \infty$ ist eine leichte Abnahme zu erkennen. Diese dargestellte Abhängigkeit sollte nicht überbewertet werden, da sich die Ermittlung der Partikelgrößenverteilung, und somit der spezifischen Oberfläche, sich gerade bei diesen Versuchen am schwierigsten gestaltete. Für den Drucktopf $D_T = 32 \text{ mm}$ zeigt sich bei der Zugabe von n-Hexansäure, daß der spezifische Oberflächenzuwachs ebenfalls linear über der Verdichtung anwächst. Es ergibt sich aber für jede Konzentration des Zusatzstoffs eine eigene Gerade, so daß eine Kurvenschar mit ähnlichem Anstieg entsteht (Abbildung 4.34, unten).

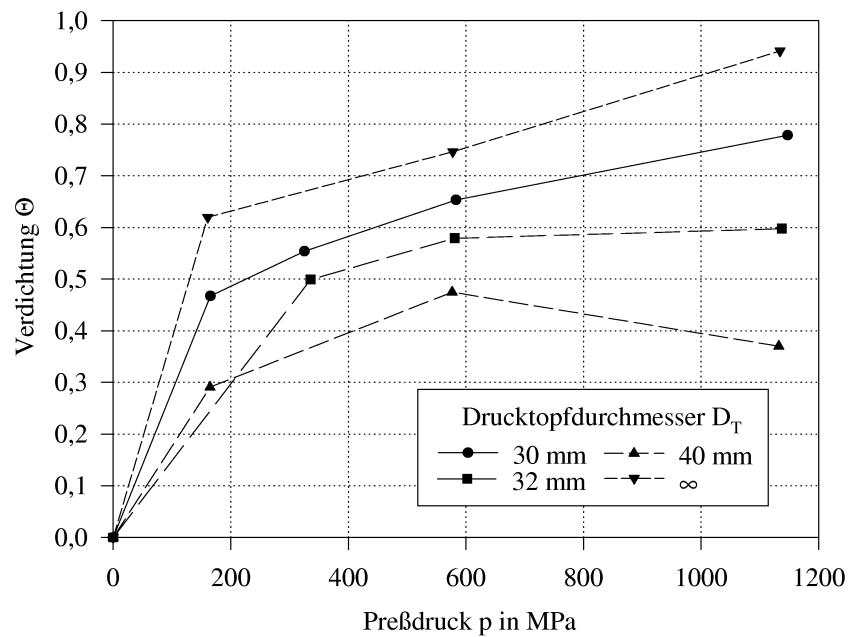
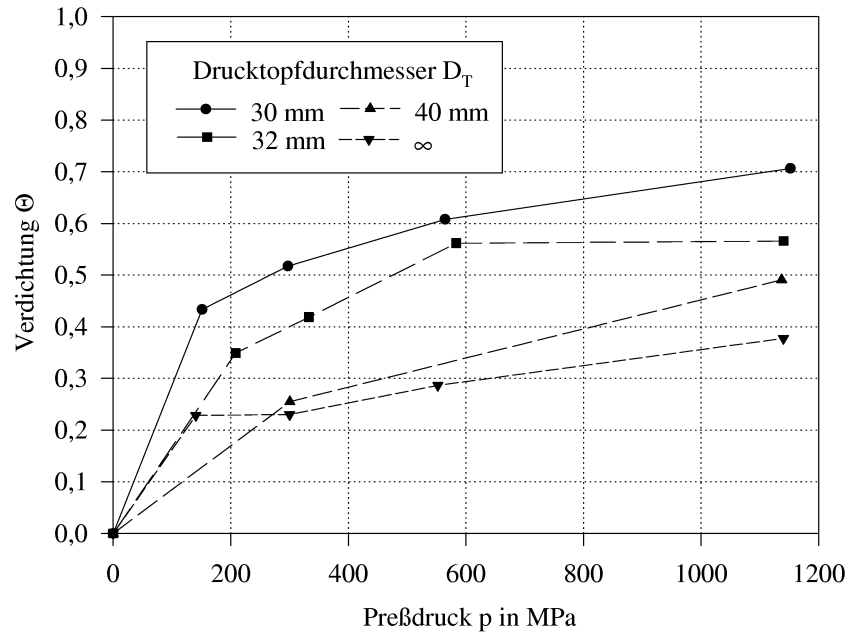


Abbildung 4.33: Verdichtung von Quarz (oben) und Ballotini der Fraktion 40-50 μm in Abhängigkeit vom Preßdruck in verschiedenen Drucktöpfen

Abbildung 4.35 zeigt den Zuwachs der spezifischen Oberfläche über der Verdichtung für Kalkstein $< 50 \mu\text{m}$ und den Einfluß hoher n-Hexansäurezugaben $c_M > 88,9 \mu\text{mol}/\text{m}^2$. Der Oberflächenzuwachs steigt dabei linear über der Verdichtung an. Man erkennt, daß die n-Hexansäure, wie auch schon bei Kalkstein $40\text{--}50 \mu\text{m}$ nur im Drucktopf $D_T = 32 \text{ mm}$ einen größeren Einfluß auf den Verlauf des Oberflächenzuwachses hat. Im geschlossenen Drucktopf, wie auch in den Drucktöpfen $D_T = 34 \text{ mm}$ und ∞ ergeben sich Kurvenscharen, deren Geraden mit nahezu gleichem Anstieg sehr nahe beieinander liegen. Im Drucktopf $D_T = 32 \text{ mm}$ ist mit zunehmender n-Hexansäurezugabe signifikant eine Vergrößerung des Anstiegs des Oberflächenzuwachses zu erkennen.

Allgemein zeigt sich also ein direkter Zusammenhang zwischen dem Zuwachs der spezifischen Oberfläche und der Verdichtung. Änderungen der Parameter Drucktopfdurchmesser und Zusatzstoff haben dabei nur in der Art Einfluß, daß ein bestimmter Ausgangszustand erzeugt wird, d.h. vor allem die Menge Material bestimmt wird, die in der Beanspruchungszone tatsächlich höher verdichtet werden kann. In Einklang mit den Ergebnissen der Masseverdrängung ergibt sich für einen bei geringen Kräften schon nahezu abgeschlossenen Massetransport, daß beim verbleibenden Material die Zerkleinerung erst bei steigender Verdichtung, und der damit verbundenen Belastung, stattfindet. Auch die Zugabe von n-Hexansäure in Mengen $c_M \leq 30,2 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ beeinflusst vorwiegend den Massetransport zu Beginn des Beanspruchungsvorgangs. Resultat ist, daß der Anstieg und die Größe des Oberflächenzuwachses über der Verdichtung unabhängig vom Zusatzstoff in einer Gerade zusammenfällt. Durch die seitliche Öffnung des Drucktopfs wird das Material in der Beanspruchungszone ungleichmäßig verdichtet. Die größten Verdichtungen werden nahe der Achse der radialsymmetrischen Konfiguration erreicht [59]. Die dort stattfindende Zerkleinerung liefert den Hauptanteil zum Zuwachs der spezifischen Oberfläche und die Zerkleinerung nimmt zum Rand der Beanspruchungszone hin ab. Dieser Effekt ist umso deutlicher, je geringer die seitliche Behinderung durch die Drucktopfwand ist. Ist bei hohen Belastungen im achsnahen Bereich das Material so stark verdichtet, daß es die weitere Belastung ähnlich einem Festkörper komplett tragen kann, finden zum Rand hin immer weniger Umordnungs- und Verdichtungsvorgänge statt, die zu einer Zerkleinerung des Materials führen können. Dies erklärt auch, daß der Anstieg des Oberflächenzuwachses im seitlich völlig offenen Drucktopf $D_T = \infty$ so gering ist. Diese inhomogene Verdichtung bestimmt auch bei den anderen Drucktöpfen den Anstieg und die Lage der Geraden des Oberflächenzuwachses über der Verdichtung.

Eine Ausnahme bildet die Zerkleinerung im Drucktopf $D_T = 32 \text{ mm}$. Durch die geringe seitliche Öffnung ergibt sich immer eine Interaktion zwischen der Verdichtung und dem radialen Massetransport, auch bei höheren Belastungen. Dadurch wird der Verdichtungs-vorgang durch die Änderung des inneren Reibungswinkels bei Zusatzstoffzugabe auch bei höheren Beanspruchungen immer wieder beeinflusst und der Anstieg des Oberflächenzuwachses ändert sich über der Verdichtung.

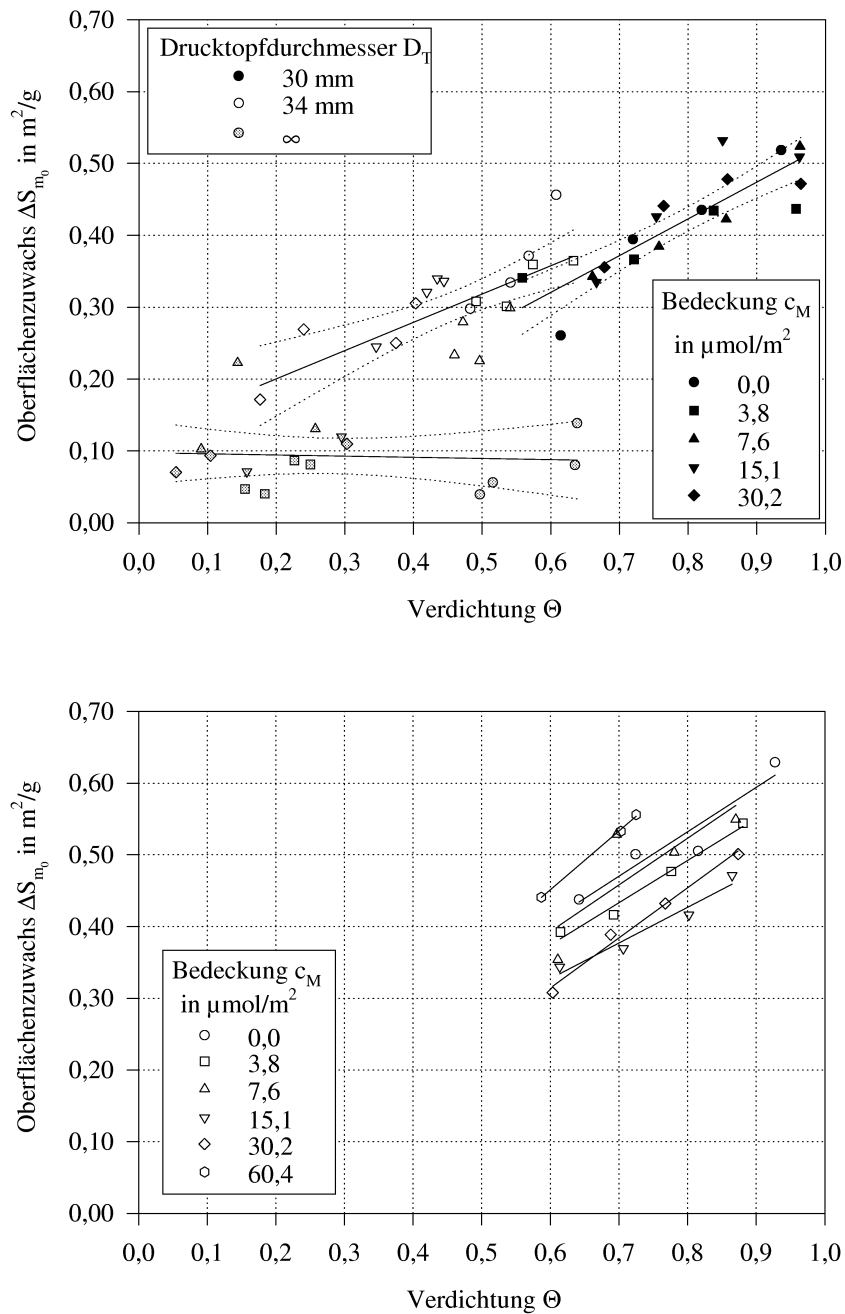


Abbildung 4.34: Zuwachs der spezifischen Oberfläche bei der Beanspruchung von Kalkstein 40-50 μm in verschiedenen Drucktöpfen ($D_T = 30 \text{ mm}$, 34 mm und ∞ (oben) und 32 mm (unten)) mit n-Hexansäurezusatz in Abhängigkeit von der Verdichtung

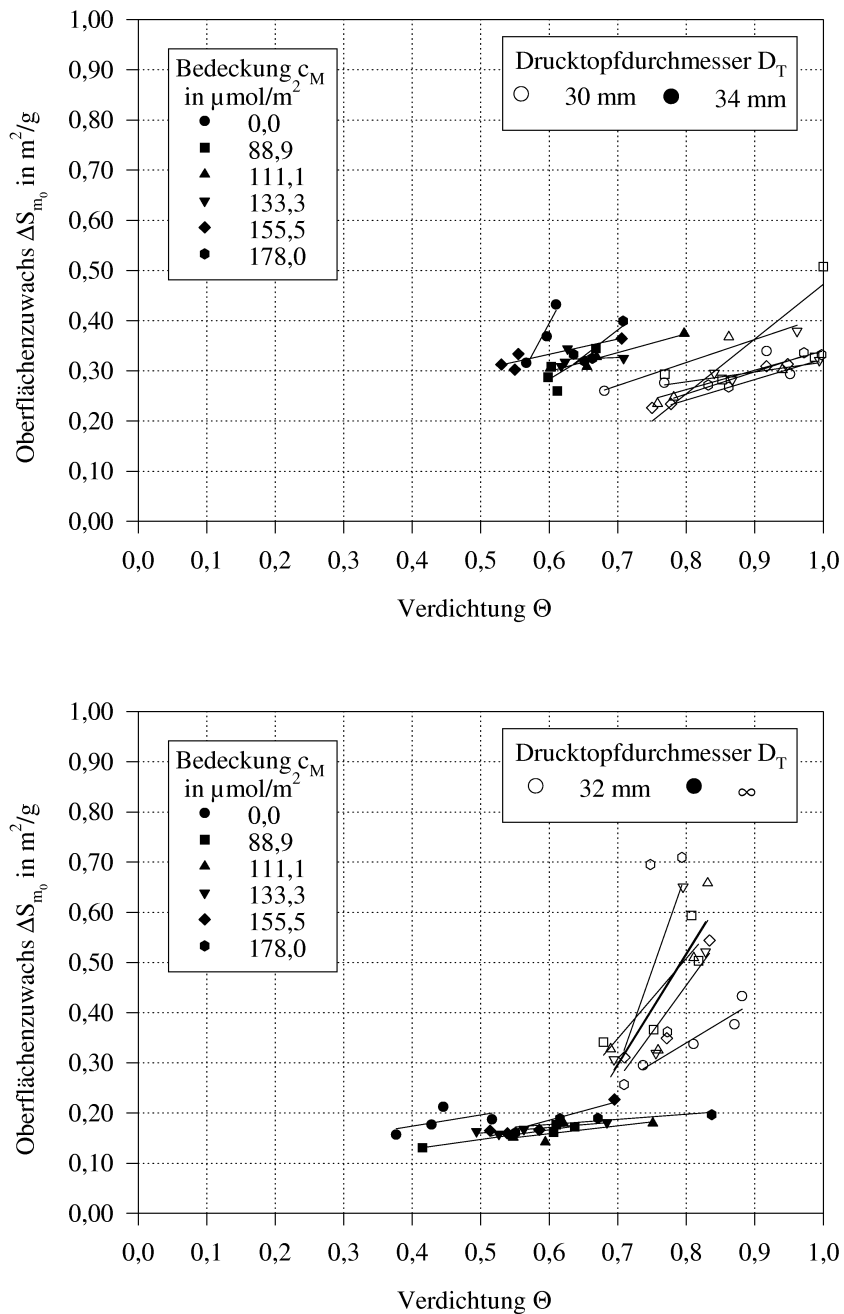


Abbildung 4.35: Zuwachs der spezifischen Oberfläche bei der Beanspruchung von Kalkstein $< 50 \mu\text{m}$ in verschiedenen Drucktöpfen ($D_T = 30$ und 34 mm (oben) und 32 mm und ∞ (unten)) mit n-Hexansäurezusatz in Abhängigkeit von der Verdichtung

4.4.2 Verdichtungsverlauf

Zur Beschreibung des Verdichtungsverlaufs während der Beanspruchung liefert die Betrachtung der Kraft-Weg-Kurven mehr Informationen als die nach der Beanspruchung ermittelten Verdichtungen, die eine Kurve aus lediglich vier Punkten bilden. Für die Ermittlung der Verdichtung Θ aus der inversen Funktion $s(F)$ der Kraft-Weg-Kurven wird die Rückdehnung, die die Entlastungskurve beschreibt, abgezogen (Abbildung 4.36). Somit setzt sich die Funktion $s(F)$ aus einem Anteil $\Theta^*(F)$, der die Verdichtung beschreibt, und einem Anteil der Rückdehnung $e(F)$ zusammen:

$$s(F) = \Theta^*(F) + (e(F) - s_e) \quad (4.2)$$

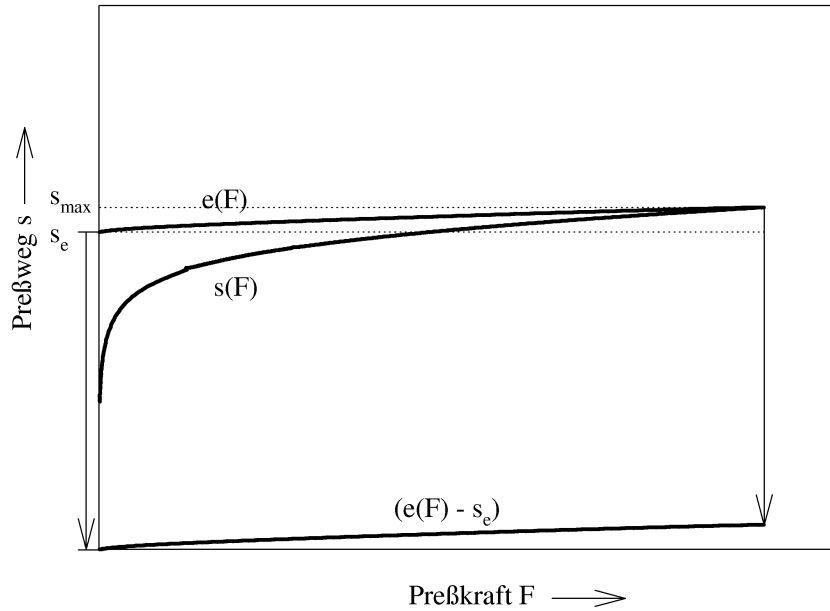


Abbildung 4.36: Korrektur der Rückdehnung für die Anpassung der Kraft-Weg-Kurve mit einem Verdichtungsmodell

Dafür muß, ausgehend von der Versuchsgeometrie bei der Beanspruchung im geschlossenen Drucktopf, die kraftabhängige Verdichtung, die eine Volumenreduzierung oder Dichtevergrößerung betrachtet (Gleichung 2.1) auf eine Verdichtung $\Theta^*(F)$, die vom Stempelweg s abhängt, umgestellt werden.

Aus dem Ansatz (Gleichung 2.1):

$$\Theta = \frac{\rho - \rho_0}{\rho_\infty - \rho_0}$$

berechnet sich ein durch die Verdichtung zurückgelegter Stempelweg s nach:

$$s = \left(h_0 - \frac{4 m_0}{\pi (D_S)^2 [(\rho_\infty - \rho_0) [\Theta] + \rho_0]} \right)$$

worin mit h_0 der Anfangsgutbetthöhe, m_0 der Probenmasse, D_S der Stempeldurchmesser, ρ_∞ die Reindichte des Probenmaterials und ρ_0 der Anfangsschüttdichte nur bekannte oder berechenbare Größen enthalten sind.

Für die Beschreibung der Kurve $s(F)$ ergibt sich dann:

$$s(F) = \left(h_0 - \frac{4 m_0}{\pi (D_S)^2 [(\rho_\infty - \rho_0) [\Theta(F)] + \rho_0]} \right) + (e(F) - s_e) \quad (4.3)$$

Für die Anpassung eines Verdichtungsmodells an die Kraft-Weg-Kurven muß zuerst die Rückdehnung $e(F)$ beschrieben werden. Da keine Modellvorstellungen für den Verlauf bekannt sind, erfolgt die Auswahl der beschreibenden Funktion unter Aspekten der Genauigkeit und einfachen Handhabung:

$$e(F) = a_1 + a_2 F^{a_3}$$

mit a_1 , a_2 und a_3 als Anpassungsparameter. Vorteil ist, daß durch $a_1 = s_e$ die ermittelte Funktion einfach in die Anpassung für $s(F)$ übertragen werden kann. Die Anpassung der Rückdehnung erfolgte dabei immer mit Genauigkeiten von $r^2 > 0,979$.

Als Verdichtungsmodell wird der Ansatz von COOPER und EATON [38] für die Verdichtung Θ verwendet, da es die verschiedenen Verdichtungsprozesse während der Beanspruchung betrachten kann (Gleichung 2.2). Allerdings ergab sich bei der Anpassung der Verdichtung als einen zweistufigen Prozeß (Gleichung 2.3), daß die Verdichtung nur unzureichend beschrieben wird und auch die Summe der Anteile, die beide Prozesse besitzen, nicht Eins ergibt. Abbildung 4.37 zeigt die Änderung des Preßwegs Δs über der Preßkraft F für die Versuche mit Kalkstein 40-50 μm im geschlossenen Drucktopf $D_T = 30$ mm. Deutlich zeigen sich hier drei Bereiche im Kurvenverlauf. Aus diesem Grund wurde das Modell um einen Term auf:

$$\Theta(F) = a_1 \exp \left[-\frac{k_1}{F} \right] + a_2 \exp \left[-\frac{k_2}{F} \right] + a_3 \exp \left[-\frac{k_3}{F} \right] \quad (4.4)$$

erweitert. Die erhaltenen Parameter aus der Anpassung dieser Verdichtungsgleichung sind in Tabelle 4.2 dargestellt.

Die Anpassungen erfolgten, indem die Parameter für die Anteile a_1 , a_2 und a_3 einen Wertevorrat $0 \leq a \leq 1$ zugewiesen bekamen. Für die unbegrenzt bezeichnete Anpassung wurde ein Wertevorrat für k_1 , k_2 und k_3 von jeweils $0 \leq k \leq 10^{25}$ zugewiesen. Deutlich ist die Tendenz zu erkennen, daß es sich um drei ablaufende Teilprozesse der Verdichtung handelt, wie sie auch im Abschnitt 2.2 beschrieben wurden. Die Anpassung ergab allerdings stark schwankende charakteristische Kräfte F_c für die Teilprozesse, so daß, ausgehend von der Anpassung der Kraft-Weg-Kurve für den Versuch mit $F_{max} = 800$ kN, der Wertevorrat für die charakteristischen Kräfte, also für die Anpassungsparameter k auf $k_{i,800kN} \pm 10\%$ festgelegt wurde. Diese Festlegung erfolgte mit der Annahme, daß die Kraft-Weg-Kurve für $F_{max} = 800$ kN den größten Verdichtungsbereich beinhaltet und somit die Parameter für alle Teilprozesse dort auch am besten bestimmt werden können. Dadurch ergaben sich

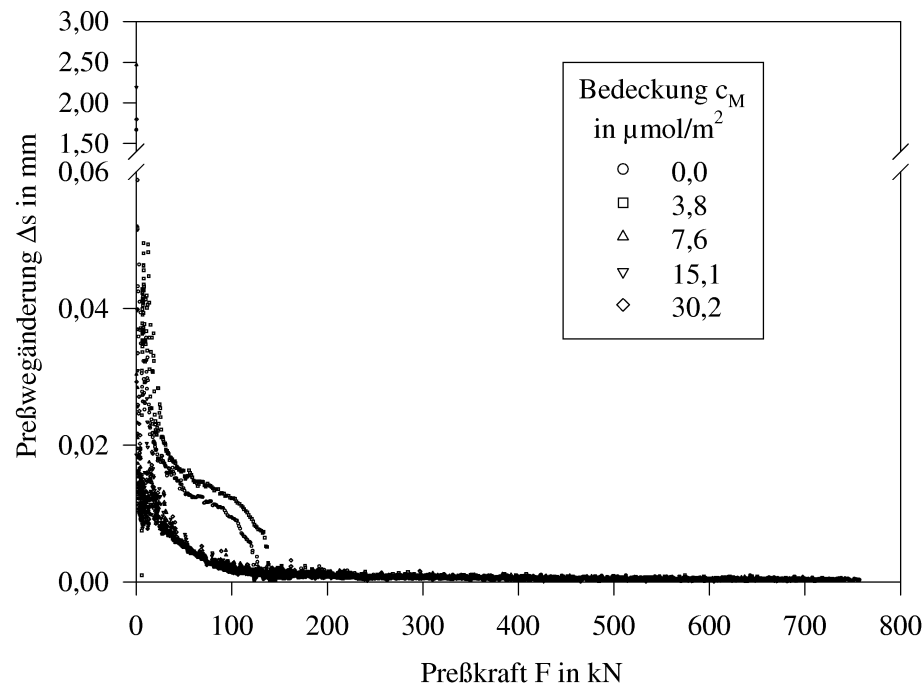


Abbildung 4.37: Wegänderungen der Belastungskurven in Abhängigkeit von der Preßkraft für Kalkstein 40-50 μm im Drucktopf $D_T = 30\text{ mm}$

dann, außer beim Versuch mit $F_{max} = 100\text{ kN}$, nur geringfügig schlechtere Determinationskoeffizienten r^2 für die Anpassungen der Versuche mit $F_{max} = 100, 200$ und 400 kN . Die Summen der Anteile der Teilprozesse ergeben für alle Anpassungen, unbegrenzt und begrenzt, nahezu 1, so daß tatsächlich von drei Teilprozessen während der Verdichtung ausgegangen werden kann.

Abbildung 4.38 oben zeigt die Gesamtverdichtung aus der Anpassung an die Kraft-Weg-Kurven im geschlossenen Drucktopf $D_T = 30\text{ mm}$ für die Kräfte $F_{max} = 100, 200, 400$ und 800 kN im Vergleich zu den aus der Endmasse nach der Beanspruchung und dem korrigierten Stempelweg berechneten Verdichtungen (siehe Abschnitt 4.4.1). Der aus der Anpassung ermittelte Verdichtungsverlauf kann dabei den der berechneten Verdichtung gut wiedergeben. Die berechnete Verdichtung ist dabei allerdings größer als aus der Anpassung, da die Korrektur der Rückdehnung unterschiedlich ist. Bei der berechneten Verdichtung ist nur der elastische Bereich der Rückdehnung betrachtet worden (Abbildung 4.29), während für die Anpassung die gesamte Rückdehnung, mit dem elastischen Anteil und dem Anteil irreversibler Rückdehnung durch die im Agglomerat verbliebenen Spannungen, in die Rechnung einbezogen wurde (Abbildung 4.36). Dadurch muß die Verdichtung bei der Anpassung kleiner sein.

Das untere Diagramm in Abbildung 4.38 zeigt die Verläufe der drei einzelnen Exponentialfunktionen, die zur Verdichtung beitragen. Dabei ist zu erkennen, daß die durch die drei Funktionen beschriebene Verdichtung sich mit den im Abschnitt 2.2 dargestellten Vorstellungen zu den während der Verdichtung ablaufenden Prozessen decken. Funktion 1 beschreibt den Verdichtungsanteil der durch Gleit- und Umordnungsvorgänge der Partikel zum Füllen größerer Hohlräume entsteht.

Tabelle 4.2: Parameter der Anpassung der Kraft-Weg-Kurve mit dem Modell der Verdichtung nach COOPER und EATON [38] für Kalkstein 40-50 μm im geschlossenen Drucktopf $D_T = 30 \text{ mm}$

F_{max} in kN	charakteristische Kraft F_c in kN							
	unbegrenzt				begrenzt			
	$k_1 = F_{c,1}$	$k_2 = F_{c,2}$	$k_3 = F_{c,3}$	r^2	$k_1 = F_{c,1}$	$k_2 = F_{c,2}$	$k_3 = F_{c,3}$	r^2
100	0,85	22,27	120,43	0,996	0,21	25,94	456,77	0,927
200	0,08	13,84	98,65	0,999	0,14	25,64	390,76	0,995
400	0,24	16,61	154,29	0,998	0,14	25,84	412,48	0,991
800	0,13	25,94	415,25	0,998				
F_{max} in kN	Anteile a							
	unbegrenzt				begrenzt			
	a_1	a_2	a_3	$\sum a_i$	a_1	a_2	a_3	$\sum a_i$
100	0,255	0,372	0,337	0,934	0,209	0,550	0,057	0,816
200	0,200	0,327	0,319	0,846	0,226	0,483	0,382	1,091
400	0,199	0,384	0,330	0,913	0,225	0,483	0,339	1,047
800	0,225	0,483	0,336	1,044				

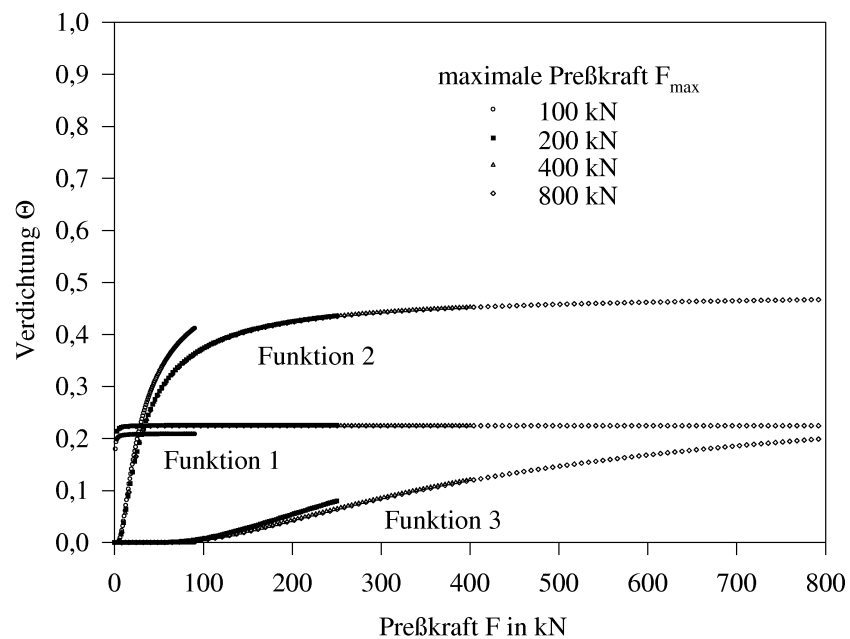
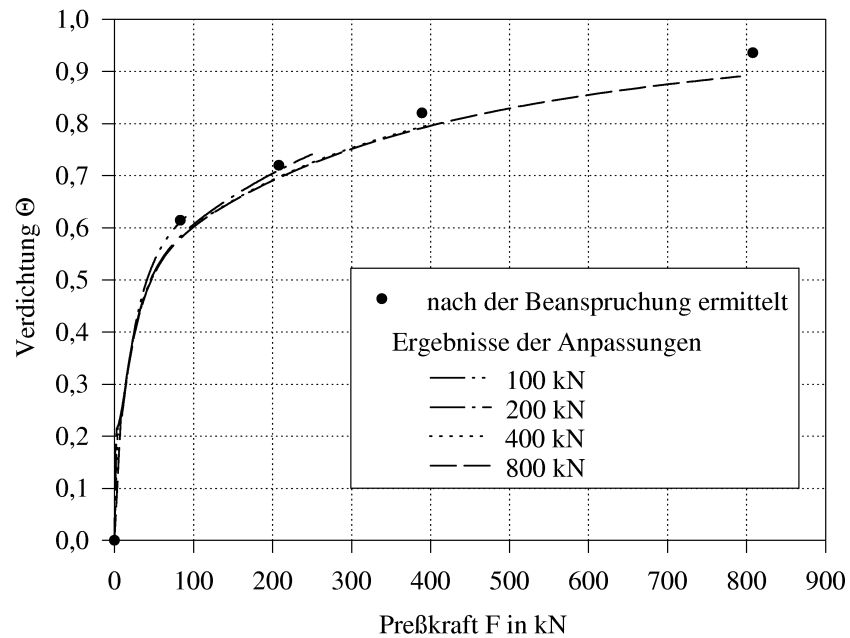


Abbildung 4.38: Verdichtungsanpassung mit Begrenzung der charakteristischen Kraft F_c im Vergleich zur berechneten Verdichtung nach der Beanspruchung (oben) und Teilprozesse aus der Anpassung (unten) für Kalkstein 40-50 μm im Drucktopf $D_T = 30$ mm

Dieser Prozeß findet bei kleinen charakteristischen Kräften $F_{c,1} \sim 0,15$ kN statt und nähert sich sehr schnell seinem Anteil an der Gesamtverdichtung von ~ 22 % an. In diesem niedrigen Kraftbereich wurden keine Untersuchungen zur Zerkleinerung durchgeführt, es steht aber zu vermuten, daß in diesem Bereich, da auch kaum Energie absorbiert wird, keine Zerkleinerungsprozesse stattfinden. Maßgeblich für die Zerkleinerung wird der durch die Funktionen 2 und 3 beschriebene Bereich der Verdichtung sein, da hier die charakteristischen Kräfte in Bereichen liegen, in denen die größte Zerkleinerung stattfindet. Den größten Anteil an der Verdichtung nimmt dabei der durch die Funktionen 2 beschriebene Prozeß ein ($a_2 \sim 50$ %).

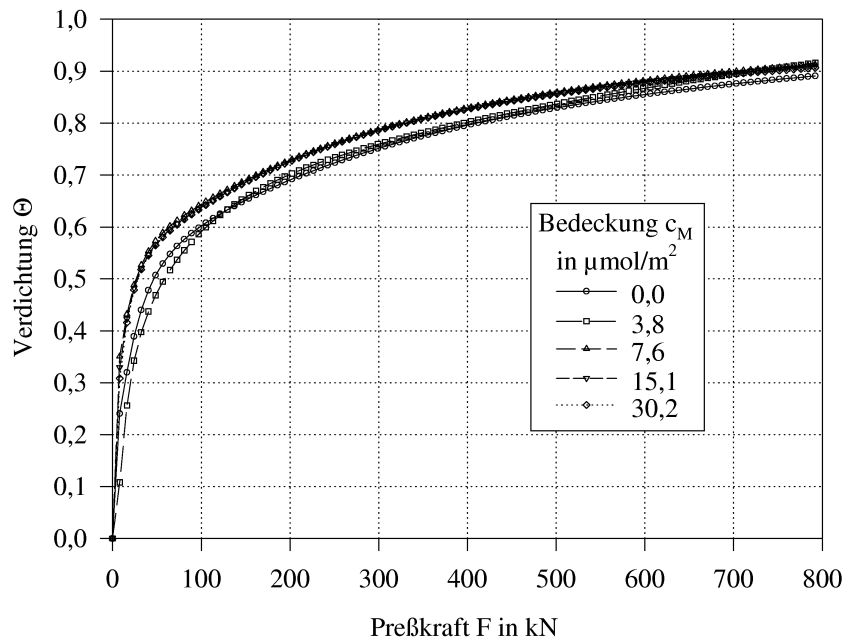


Abbildung 4.39: Gesamtverdichtung der Anpassungen für Kalkstein 40-50 μm im geschlossenen Drucktopf $D_T = 30$ mm und Einfluß des Zusatzstoffs n-Hexansäure

Abbildung 4.39 zeigt die aus der Anpassung erhaltenen Verdichtungsverläufe in Abhängigkeit von der Zugabe n-Hexansäure (vergl. auch Abbildung 4.32 oben). Analog zu den Versuchen ohne Zusatzstoff wird hier die Verdichtung durch drei Exponentialfunktionen vollständig beschrieben. Einzig bei der Zugabe von $c_M = 3,8 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ n-Hexansäure wurden Ergebnisse erhalten, die nicht schlüssig bewertet werden können. Tabelle 4.3 enthält die Anpassungsparameter für die einzelnen Funktionen. Betrachtet wurden hier nur die Versuche für die Maximalkraft $F_{max} = 800$ kN, da sich bei den Anpassungen der Versuche ohne Zusatzstoff zeigte, daß die Teilprozesse unabhängig von einer Maximalkraft auftreten. Die Anpassungen für die Versuche mit n-Hexansäure erfolgten so, daß für die charakteristischen Kräfte der Wertevorrat auf $0 \leq k \leq 10^{25}$ festgelegt wurde. Der Wertevorrat für die Anteile wurde mit $0 \leq a \leq 1$ beibehalten.

Die Zugabe der n-Hexansäure bewirkt, daß die während der Verdichtung stattfindenden Gleit- und Umordnungsprozesse leichter erfolgen können. So erniedrigen sich die charakteristischen Kräfte mit steigender Zugabe an n-Hexansäure. Die Anteile der einzelnen stattfindenden Verdichtungsprozesse ändern sich ebenfalls mit der Zugabe des Zusatz-

Tabelle 4.3: Parameter der Anpassung der Kraft-Weg-Kurve mit dem Modell der Verdichtung nach COOPER und EATON [38] für Kalkstein 40-50 μm im geschlossenen Drucktopf $D_T = 30$ mm mit n-Hexansäure

c_M in $\mu\text{mol}/\text{m}^2$	charakterist. Kraft F_c in kN			Anteile a				r^2
	$k_1 = F_{c,1}$	$k_2 = F_{c,2}$	$k_3 = F_{c,3}$	a_1	a_2	a_3	$\sum a_i$	
0,0	0,13	25,94	415,25	0,225	0,483	0,336	1,044	0,998
3,8	13,98	153,43	1188,07	0,609	0,286	0,369	1,264	0,995
7,6	0,08	19,29	327,73	0,319	0,379	0,339	1,037	0,998
15,1	0,08	16,88	309,39	0,283	0,403	0,346	1,032	0,998
30,2	0,10	14,54	292,91	0,238	0,440	0,342	1,020	0,998

stoffs. Dies erfolgt aber nicht in einer gleichmäßigen Abhängigkeit zu einer Zugabemenge. Vielmehr scheint, daß ein Zusammenhang eher mit der Fließfähigkeit \bar{f}_c des Materials hergestellt werden kann, wogegen die charakteristische Kraft mit dem Verlauf des inneren Reibungswinkels φ_i korreliert (Abbildung 3.7). Abbildung 4.40 zeigt die Verläufe der einzelnen, die Teilprozesse der Verdichtung beschreibenden Funktionen der Versuche mit Kalkstein 40-50 μm mit n-Hexansäure im geschlossenen Drucktopf.

Die Beanspruchung in nicht allseitig begrenzten Gutbetten hat einen radialen Masseausstrag zur Folge. Wird hier eine Verdichtungsgleichung angesetzt, macht sich die Volumenreduzierung durch den Masseausstrag in einer scheinbaren Verdichtung bemerkbar. Der Masseausstrag kann also in eine allgemeine Verdichtungsgleichung eingerechnet werden und steuert somit das Verhalten der Ausgangsdichte während des Belastungsprozesses.

Soll in der Verdichtung der Effekt des Masseausstrags mit betrachtet werden, muß in die Verdichtungsgleichung ein Term eingefügt werden, der den Masseausstrag gegenüber der Preßkraft beschreibt und somit die scheinbare Verdichtung durch den Masseverlust. Für einen verdichtungsfreien Massetransport erweitert sich die Gleichung 4.2 zu:

$$s(F) = \Theta^*(F, m_e) + (e(F) - s_e) + \left(h_0 - \frac{4}{\pi (D_S)^2 \rho_0} m_e(F) \right)$$

so daß die Kraft-Weg-Kurve sich jetzt aus der Verdichtung, der Rückdehnung und der Masseverdrängung zusammensetzt.

Die Funktion des Masseausstrages wird in der Darstellung der Endmasse m_e über der Preßkraft F durch Regression bestimmt und mit der Normierung auf die Ausgangsmasse direkt in die Verdichtungsgleichung eingefügt:

$$m_e(F) = m_0 + a_1 F^{a_2}$$

Analog zu Gleichung 4.3 erhält man jetzt für die Beschreibung der Kraft-Weg-Kurven, mit der Betrachtung des radialen Massetransports und der daraus resultierenden veränderlichen Ausgangsmasse für die Verdichtung die Gleichung:

$$s(F) = \left(h_0 - \frac{4 m_e(F)}{\pi (D_S)^2 [(\rho_\infty - \rho_0) [\Theta(F)] + \rho_0]} \right) + (e(F) - s_e) + \left(h_0 - \frac{4}{\pi (D_S)^2 \rho_0} m_e(F) \right)$$

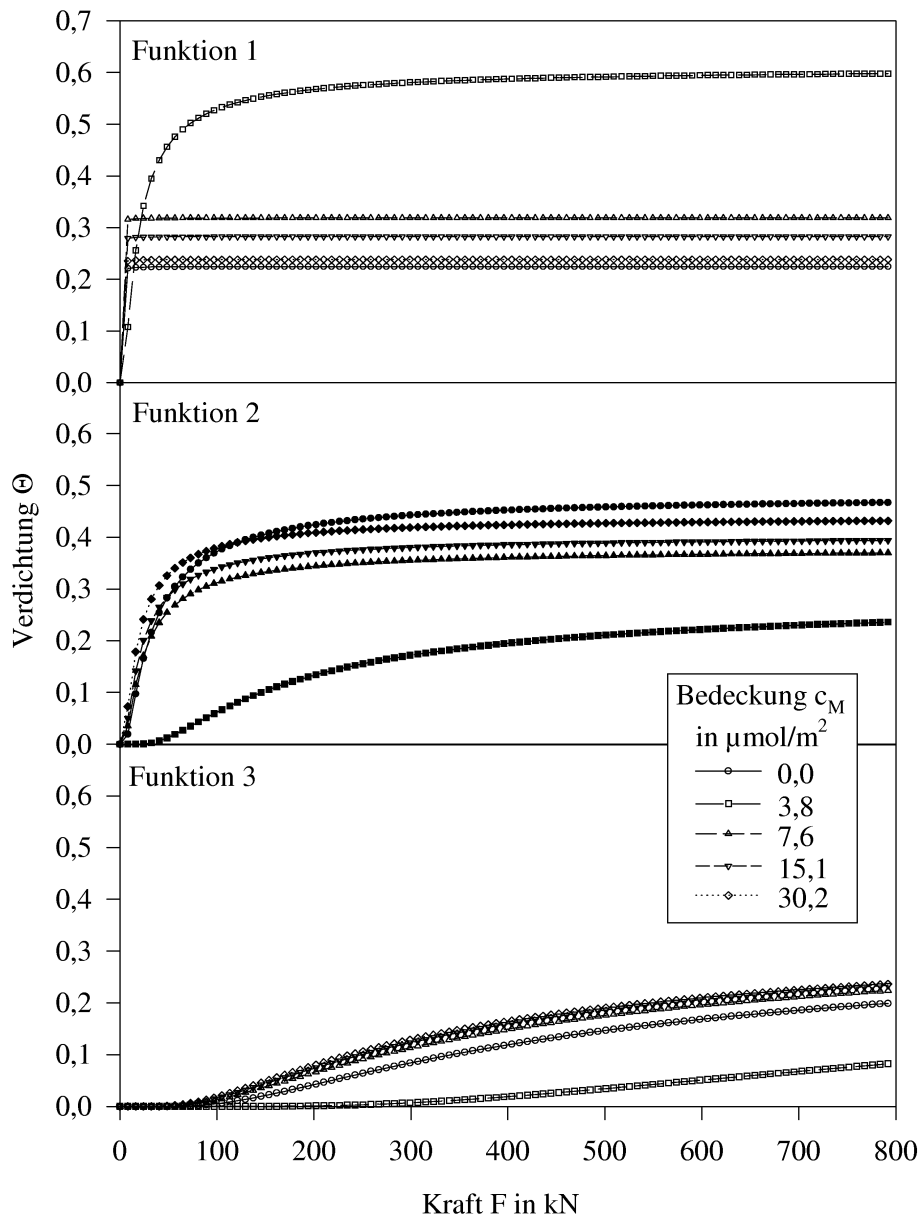


Abbildung 4.40: Einzelne Funktionen der Anpassung der Kraft-Weg-Kurve mit dem Modell der Verdichtung nach COOPER und EATON [38] für Kalkstein 40-50 μm im geschlossenen Drucktopf $D_T = 30$ mm und Einfluß der n-Hexansäure

Die Anpassungen mit dieser Gleichung waren allerdings nur dann erfolgreich, wenn das verwendete Verdichtungsmodell für die einzusetzende Verdichtung Θ nur aus einem einfachen Term besteht. Das zugrundegelegte Verdichtungsmodell (Gleichung 4.4), welches die verschiedenen Verdichtungsprozesse aufschlüsseln soll, übersteigt, wegen der komplexen Form und auch durch eine veränderliche Masse über der Kraft, die Ressourcen des verwendeten Rechnersystems. Abbildung 4.41 zeigt für Kalkstein 40-50 μm im Drucktopf $D_T = 34\text{ mm}$ den Verlauf der Rückdehnung und der Masseverdrängung als Anteile der gesamten gemessenen Kraft-Weg-Kurve, wie sie für eine Anpassung für seitlich offene Drucktöpfe eingesetzt werden sollten.

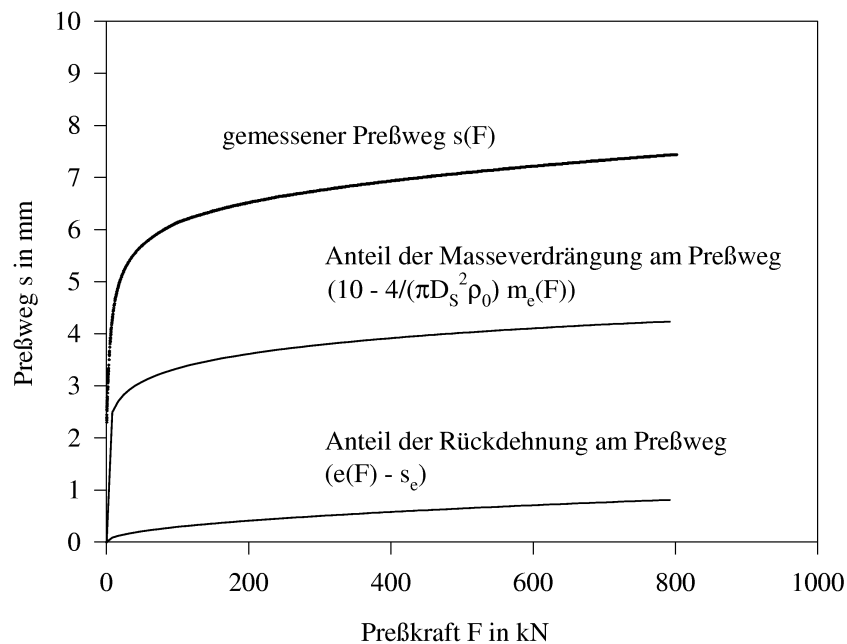


Abbildung 4.41: Anteile von Rückdehnung und Masseverdrängung am zurückgelegten Preßweg (Kalkstein 40-50 μm im Drucktopf $D_T = 34\text{ mm}$)

4.4.3 Analyse der Rückdehnung

Das Gutbett kann in den hier durchgeführten Untersuchungen nach der Beanspruchung als fester Körper betrachtet werden. Die Beanspruchung ist so stark, daß ein Preßformkörper mit den Abmessungen der Beanspruchungszone direkt unter dem Stempel entsteht. Wirken mechanische Kräfte auf einen Festkörper ein, dann findet eine Verformung statt, die elastisch heißt, wenn der Körper nach Abschluß der Krafteinwirkung vollständig und verzögerungsfrei in seine Ausgangsform zurückkehrt. Bei einem einachsigen Spannungszustand nimmt das Hookesche Gesetz folgende bekannte spezielle Form an:

$$\sigma = E\varepsilon$$

worin E der Elastizitätsmodul, σ die Spannung und ε die Dehnung ist.

Ein allseitig auf einen Körper wirkender Druck p hat eine relative Volumenänderung $\Delta V/V$ zur Folge. Dafür gilt dann

$$p = -K \frac{\Delta V}{V}$$

gekennzeichnet durch den Kompressionsmodul K , dessen reziproker Wert die Kompressibilität κ darstellt. [36, 60]

Im untersuchten Fall wird ein Partikelsystem bis zur vorgegebenen maximalen Preßkraft F_{max} zu einem festen Körper kompaktiert. Dabei wird eine Höhe $h(F_{max})$ des Körpers erreicht. Bei der Entlastung dehnt sich der Körper auf eine Endhöhe h_e aus. Diese Rückdehnung setzt sich aus einem elastischen Anteil und einem Anteil durch irreversible Umordnungen durch Spannungen im festen Körper zusammen (Abbildung 4.30). Betrachtet man nur den elastischen Anteil, wie schon bei der Berechnung der Verdichtung, kann ein Zusammenhang

$$p = C\varepsilon \quad (4.5)$$

angenommen werden. Dabei ist $p = \frac{F}{A}$ der Preßdruck, der sich aus Preßkraft F pro Stempelfläche A ergibt, auf den kompaktierten Körper und ε ist die relative Rückdehnung (oder eigentlich die Stauchung), die sich nach

$$\varepsilon = \frac{s - s_{korr}}{h_0 - s_{korr}} \quad (4.6)$$

aus dem bei der Rückdehnung zurückgelegten Stempelweg s und der korrigierten Gutbetthöhe $h_{korr} = (h_o - s_{korr})$ für die Anfangshöhe des unbelasteten Gutbettes $h_0 = 10$ mm ergibt.

C ist die hier enthaltene elastische Konstante, die im weiteren als Steifigkeit bezeichnet wird. Diese Steifigkeit C ist nicht vergleichbar mit dem Kompressionsmodul K , da keine allseitige Druckbeanspruchung des Körpers vorliegt, und auch nicht mit dem Elastizitätsmodul E , da keine einachsige Zugbeanspruchung erfolgt. Vielmehr stellt sie eine integrale Größe aus den wirkenden Komponenten einer Steifigkeitsmatrix $[C]$ dar und beschreibt in diesem Fall den Widerstand gegen die Deformation durch den anliegenden einachsigen Druck. Letztlich wird angenommen, daß die Steifigkeit in unmittelbarem Zusammenhang zur Verdichtung steht.

Abbildung 4.42 zeigt, daß vornehmlich die Beanspruchungsgeometrie die Steifigkeit des entstandenen Formkörpers bestimmt. Die Steifigkeit wächst dabei mit zunehmender Pressung des Materials an und im geschlossenen Drucktopf $D_T = 30$ mm werden die größten Steifigkeiten erreicht. Mit zunehmender seitlicher Öffnung der Drucktöpfe nimmt die erreichte Steifigkeit gleichmäßig ab. Der Einfluß der n-Hexansäure ist im geschlossenen Drucktopf deutlich mit einer Verringerung der Steifigkeit C zu erkennen. Auffällig ist aber auch, daß der Einfluß des Zusatzstoffs in den Drucktöpfen $D_T = 32$ mm und ∞ kaum vorhanden ist, während er im Drucktopf $D_T = 34$ mm ebenfalls zu einer Erniedrigung führt.

Interessant ist nun die Frage, in welchem Zusammenhang die ermittelte Steifigkeit C und die Verdichtung Θ stehen. Abbildung 4.43 zeigt für Kalkstein 40-50 μm die Steifigkeit über

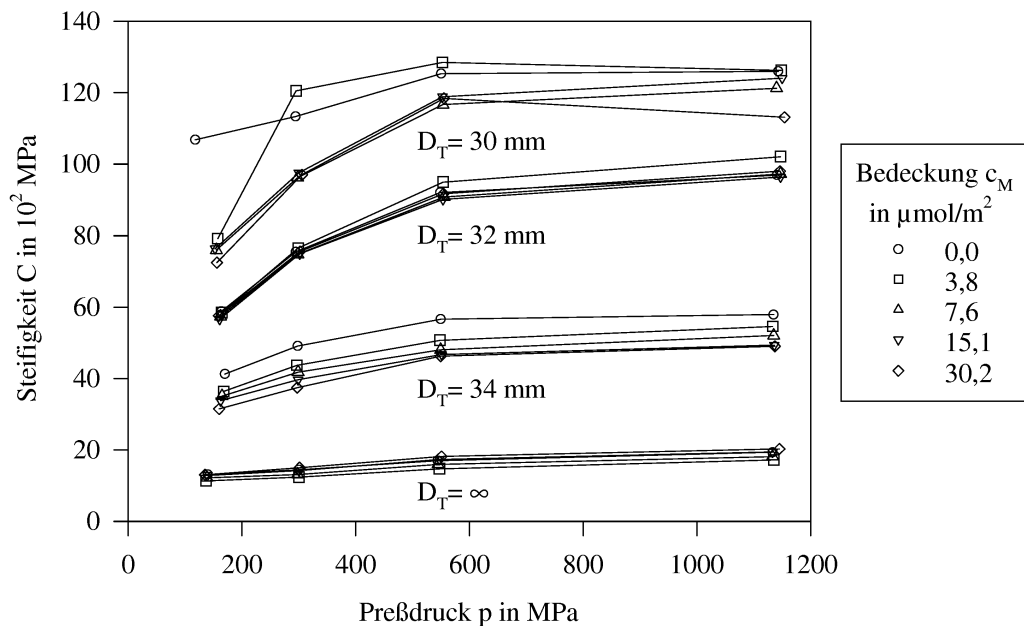


Abbildung 4.42: Steifigkeit der Gutbetten in Abhängigkeit vom Preßdruck (Kalkstein 40-50 μm mit n-Hexansäure)

der Verdichtung. Dabei nimmt die Steifigkeit, gut erkennbar in den Drucktöpfen $D_T = 30$ und 32 mm, nicht linear über der Verdichtung zu. Der Zuwachs ist deutlich degressiv, d.h. die Preßkörper steigern mit zunehmender Verdichtung nicht in gleichem Maß den Widerstand gegen eine Beanspruchung. Die n-Hexansäure verändert den Verlauf der Kurven im geschlossenen Drucktopf nur gegenüber dem unbehandelten Material deutlich. Ansonsten bewirkt der Zusatzstoff eine horizontale Verschiebung der Kurven im geschlossenen Drucktopf zu größeren und im Drucktopf $D_T = 32$ mm zu kleineren Verdichtungen hin. In den seitlich weiter geöffneten Drucktöpfen $D_T = 34$ mm und ∞ sind keine eindeutigen Abhängigkeiten vom Zusatzstoff zu erkennen. Das kann aber daran liegen, daß die Ermittlung der Verdichtung stark von einer exakten Messung der im Beanspruchungsraum verbliebenen Masse Material nach der Beanspruchung abhängt, aber die Festlegung und Bergung dieses Materials gerade in den Drucktöpfen mit größerer seitlicher Öffnung die größten Schwierigkeiten bereitete.

Stellt man den Zuwachs der spezifischen Oberfläche über der Steifigkeit dar, ist für die seitlich offenen Drucktöpfe ein lineares Anwachsen der Oberfläche, unabhängig von der Drucktopföffnung und der Zugabe von n-Hexansäure, für die Kalksteinfraktion 40-50 μm zu erkennen (Abbildung 4.44). Die Drucktopföffnung bestimmt den Bereich der Steifigkeit und separiert die Ergebnisse deutlich voneinander, insgesamt sammeln sich die Ergebnisse aber entlang einer einzigen Gerade an. Für den geschlossenen Drucktopf ergibt sich eine Kurvenschar und der Zuwachs der spezifischen Oberfläche ist mit steigender n-Hexansäurezugabe weniger steil.

Für die breite Kalksteinfraktion $< 50 \mu\text{m}$ verhält sich die Steifigkeit für Material ohne Zusatzstoff in Abhängigkeit von der Drucktopföffnung vergleichbar zu der der engen Kalksteinfraktion 40-50 μm . Die Steifigkeit nimmt degressiv über dem Preßdruck zu und mit

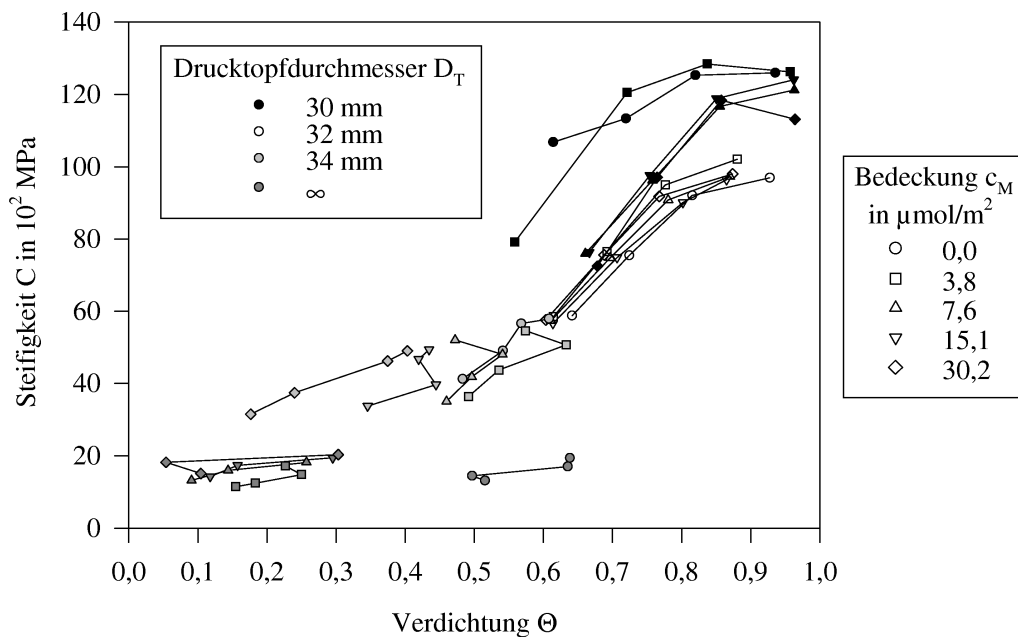


Abbildung 4.43: Steifigkeit in Abhängigkeit von der Verdichtung (Kalkstein 40-50 μm mit n-Hexansäure)

steigendem Drucktopfdurchmesser, also mit sinkender seitlicher Behinderung, ab (Abbildung 4.45 oben). In der gleichen Abbildung 4.45 unten ist der Einfluß der größeren Mengen n-Hexansäure $c_M \geq 88,9 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ für den seitlich völlig offenen Drucktopf $D_T = \infty$ dargestellt. Analog zur Steigerung der Verdichtung wird bei geringen Pressungen die Steifigkeit größer, fällt dann aber bei größeren Pressungen wieder ab.

Im geschlossenen Drucktopf dagegen ist, auch bei n-Hexansäurezugabe $c_M \geq 88,9 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, grundsätzlich ein Ansteigen der Steifigkeit über dem Preßdruck zu erkennen, wenn auch die n-Hexansäure bewirkt, daß die Steifigkeit nicht mehr so groß wird (Abbildung 4.46 oben). Für die Korrelation von Steifigkeit und Verdichtung bedeutet dies, daß gerade für die kleinen Pressungen eine direkte Proportionalität besteht. Nur bei großen Pressungen wird davon abgewichen (Abbildung 4.46 unten). Die Hexansäurezugabe bewirkt hier eine Verschiebung der Geraden zu größeren Verdichtungen hin, wobei sich der Anstieg kaum ändert. Der Oberflächenzuwachs ist, unabhängig von den hier untersuchten Zugabemengen n-Hexansäure, für den geschlossenen Drucktopf direkt proportional zur Steifigkeit (Abbildung 4.47).

Bei den Untersuchungen in den seitlich offenen Drucktöpfen ist bei den hohen Pressungen eine deutlich niedrigere Steifigkeit, als bei niedrigeren Pressungen, zu erkennen (Abbildung 4.45 unten und Abbildung 4.48). Dieses Verhalten tritt nur bei den Untersuchungen mit n-Hexansäure $c_M \geq 88,9 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ auf. Hier scheint es, daß die n-Hexansäure maßgeblichen Einfluß auf den Zusammenhalt der Partikel im verfestigten Gutbett ausübt. Die Ermittlung der Steifigkeit ist so angelegt, daß jeweils ein Endzustand eines beanspruchten Gutbetts betrachtet wird.

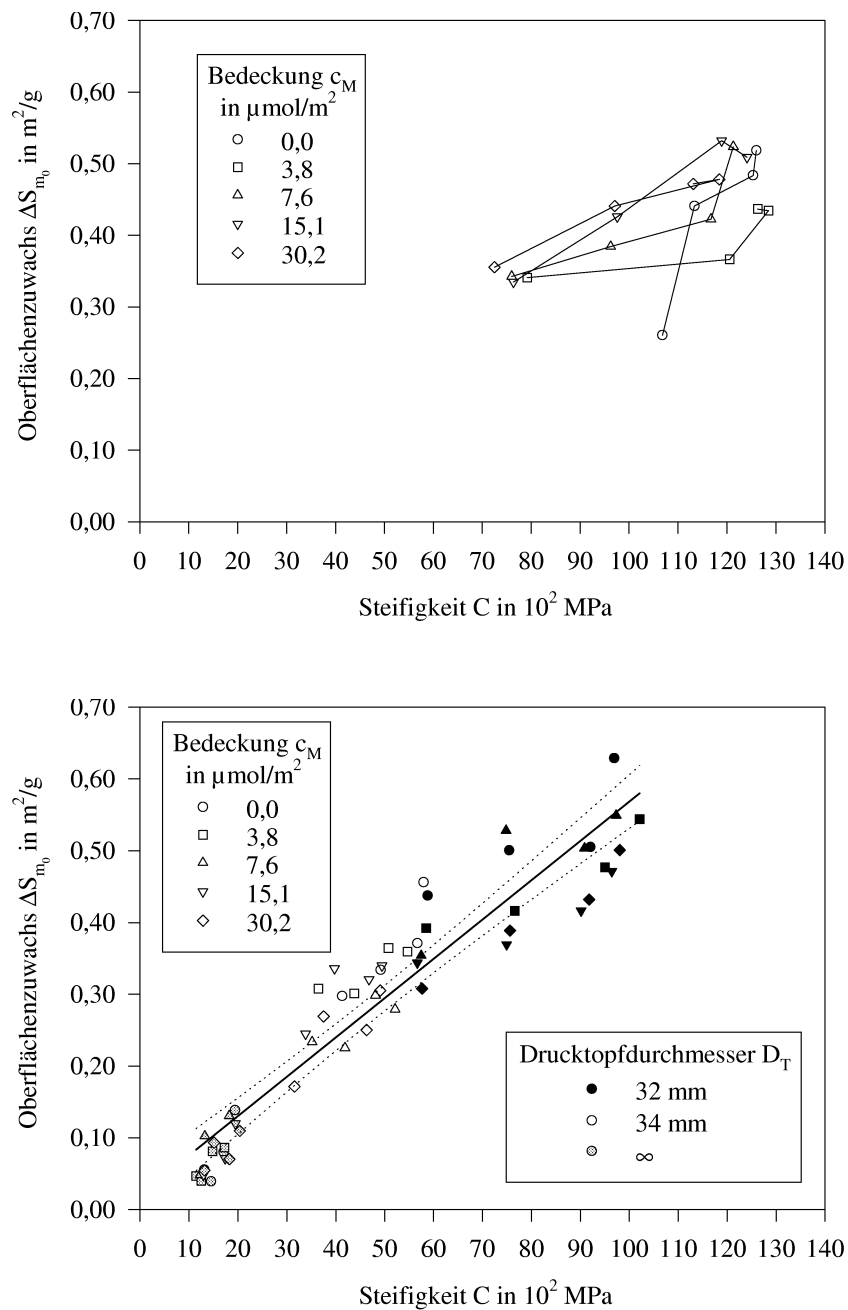


Abbildung 4.44: Zuwachs der spezifischen Oberfläche in Abhängigkeit von der Steifigkeit in den Drucktöpfen $D_T = 30 \text{ mm}$ (oben) und 32 und 34 mm, sowie ∞ (unten) (Kalkstein 40-50 μm mit n-Hexansäure)

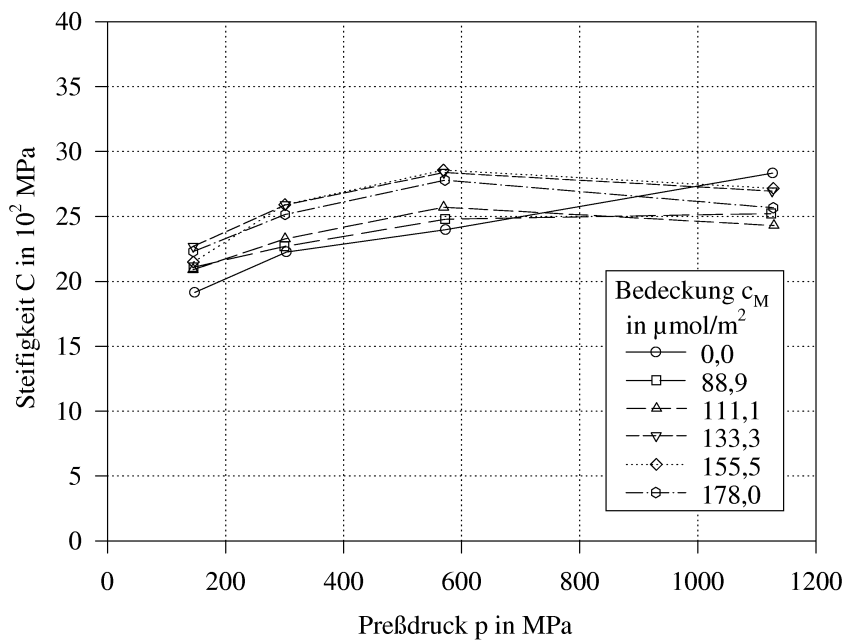
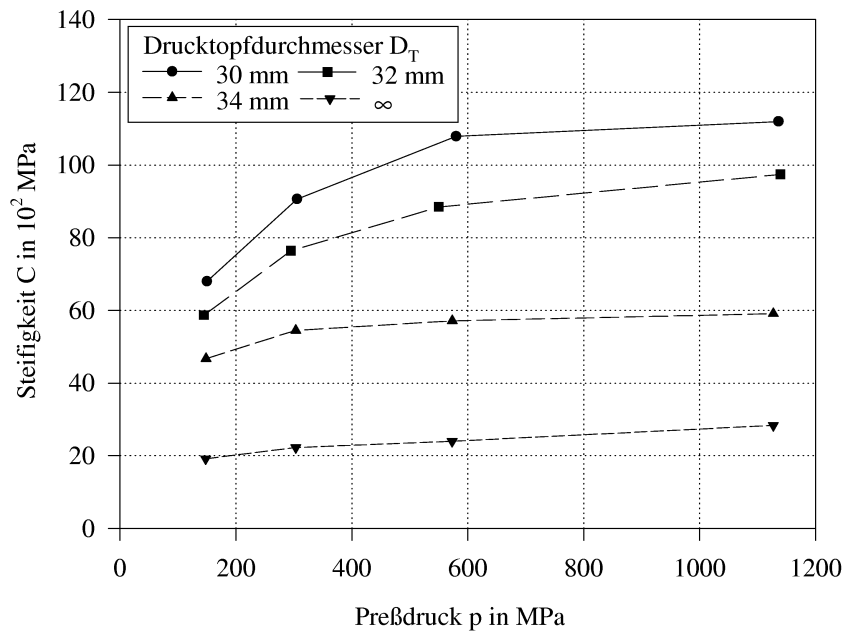


Abbildung 4.45: Steifigkeit für Kalkstein $<50 \mu\text{m}$ ohne Zusatzstoff in Abhängigkeit vom Drucktopfdurchmesser (oben) und der Einfluß von n-Hexansäure im Drucktopf $D_T = \infty$ (unten)

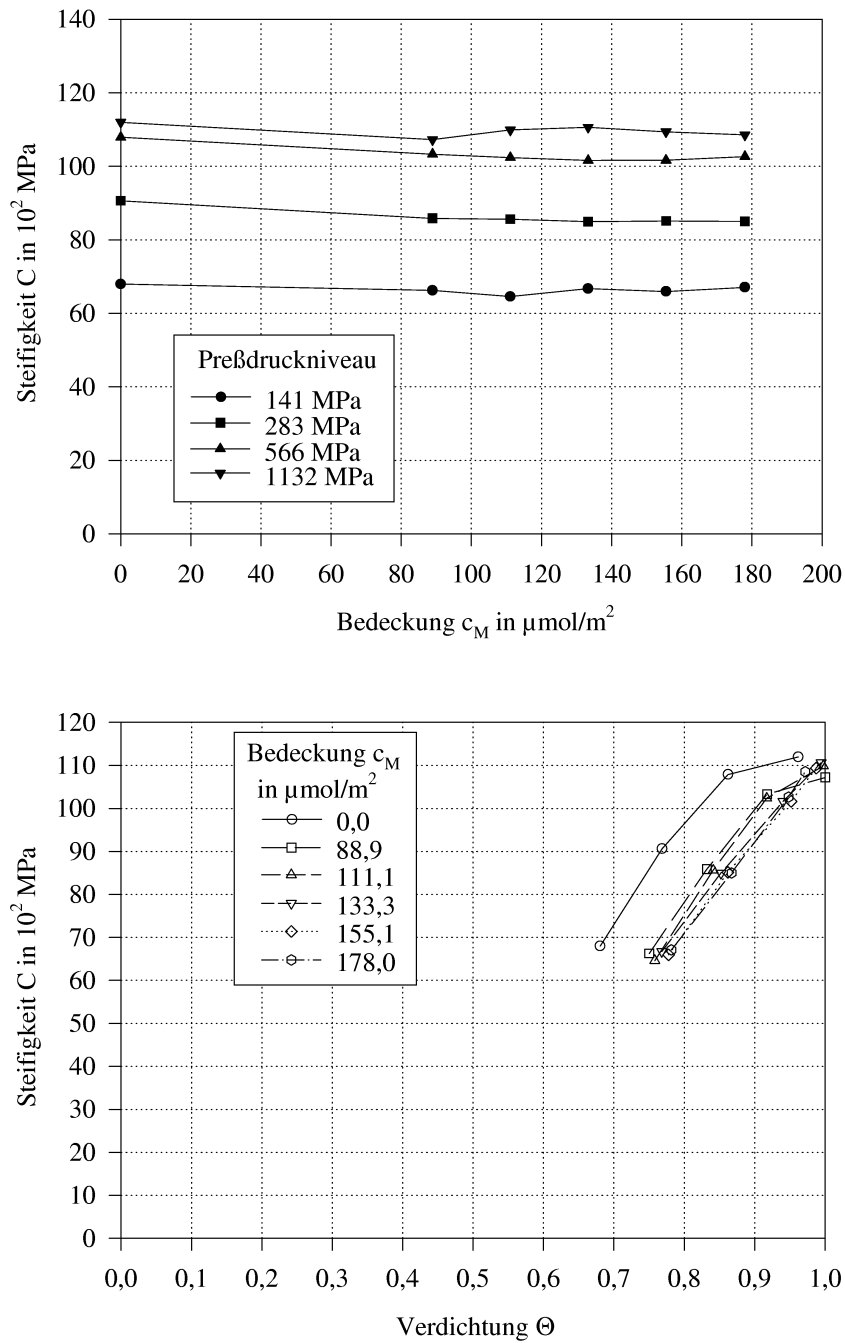


Abbildung 4.46: Einfluß von n-Hexansäure auf die Steifigkeit (oben) und Abhängigkeit der Steifigkeit von der Verdichtung (unten) für Kalkstein $< 50 \mu\text{m}$ im geschlossenen Drucktopf $D_T = 30 \text{ mm}$

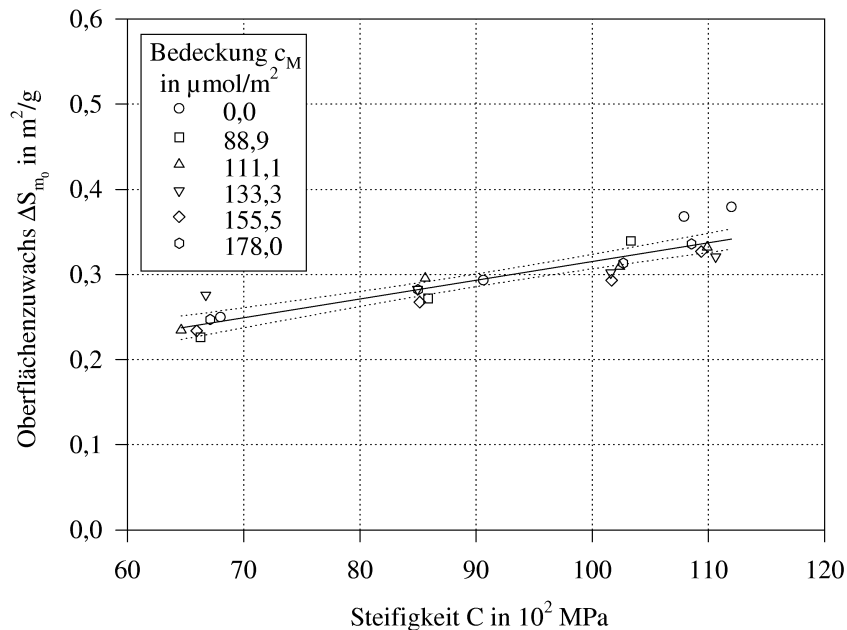


Abbildung 4.47: Zuwachs der spezifischen Oberfläche in Abhängigkeit von der Steifigkeit (Kalkstein $< 50 \mu\text{m}$, Drucktopf $D_T = 30 \text{ mm}$)

Während des Beanspruchungsvorgangs, also während der Verdichtung, werden die Partikel verschoben, das Porenvolumen verringert und die Kontaktzahlen zwischen den Partikeln wie auch die Kontaktflächen erhöht. Dabei kommt es auch zu mechanischen Verhakungen zwischen den Partikeln. Daraus resultiert letztendlich ein Preßformkörper mit einer Festigkeit, auf die die n-Hexansäure, durch Absättigung von Oberflächenladungen und vor allem als Abstandhalter zwischen den Partikeln und als Schmiermittel, Einfluß nimmt. Dadurch kann ein Preßling, mit einer bei geringeren Belastungen erreichten Festigkeit, wenn er weiter belastet wird, geschädigt werden. Die ermittelte Steifigkeit beschreibt den Widerstand gegen eine Beanspruchung eines entstandenen Preßformkörpers in seinem Endzustand, beinhaltet aber nicht die Festigkeit, bei der Schädigungen des Gefüges auftreten, wie z.B. ein Druckfestigkeitskennwert [60].

Allerdings ist der Einfluß der n-Hexansäure auf die Steifigkeit in den verschiedenen offenen Drucktöpfen nicht einheitlich. Im Drucktopf $D_T = 32 \text{ mm}$ entstehen bei geringeren Pressungen Festkörper, deren Steifigkeit gleich der bei den Versuchen ohne Zusatz von n-Hexansäure ist. Die Steifigkeit sinkt bei hohen Pressungen gegenüber der bei kleinen Pressungen erreichten deutlich ab. Im Drucktopf $D_T = 34 \text{ mm}$ ist grundsätzlich eine Verringerung der Steifigkeit durch n-Hexansäurezugabe zu beobachten. Eine Steigerung der n-Hexansäurezugabe bewirkt dann aber wieder eine Steigerung der Steifigkeit. Auch hier sind die Steifigkeiten bei den größten Preßdrücken wieder kleiner als die nach kleineren Pressungen. Im seitlich völlig offenen Drucktopf $D_T = \infty$ ist die Steifigkeit bei n-Hexansäurezugabe bei kleineren Pressungen höher als ohne Zugabe, beim größten Preßdruck dann aber, entsprechend der Zugabemenge, kleiner als ohne n-Hexansäure.

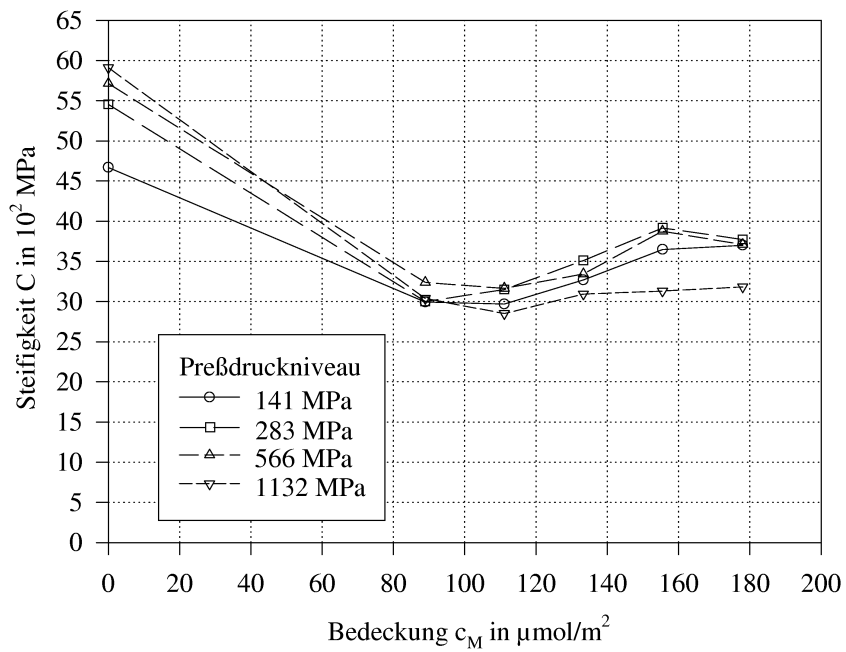
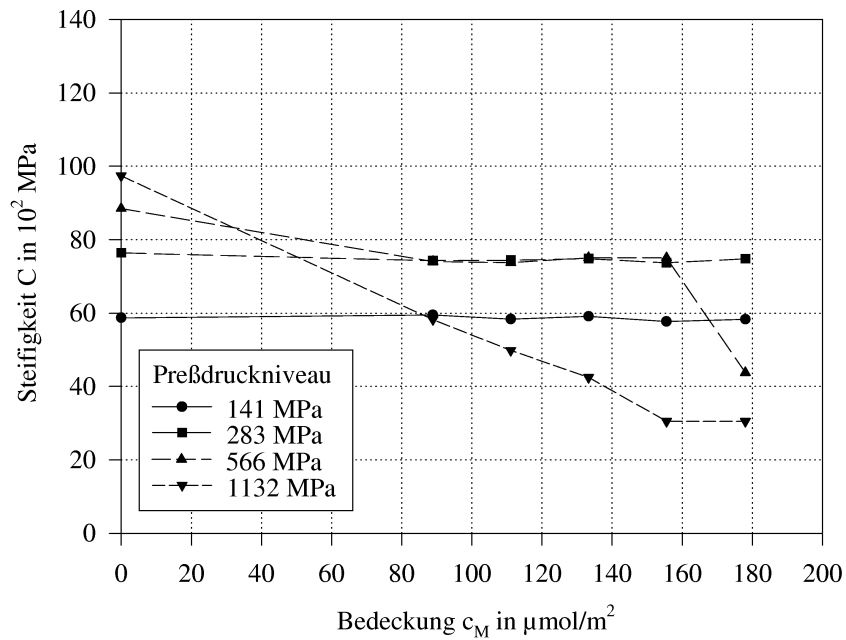


Abbildung 4.48: Abhängigkeit der Steifigkeit von der Zugabe n-Hexansäure in den Drucktöpfen $D_T=32$ mm (oben) und $D_T=34$ mm (unten) für Kalkstein $<50 \mu\text{m}$

Die Verdichtung betrachtet also nur die Anordnung der Partikel im beanspruchten Volumen und es können keine Aussagen über mechanische Eigenschaften des Preßformkörpers getroffen werden, obwohl sie ein Resultat der Wechselwirkungen der Partikel während des Verdichtungs Vorgangs ist. Für einen funktionellen Zusammenhang ist die Partikelbeweglichkeit ein maßgeblicher Parameter. Die Steifigkeit beschreibt mehr den Zustand der mechanischen Bindungen zwischen den Partikeln und die können trotz hoher Verdichtung des Materials gering sein, vor allem bei n-Hexansäurezugabe, die bei hohen Zugabemengen das mechanische Verhaken der Partikel unterbindet. Desweiteren ist die Steifigkeit abhängig von der vorangegangenen Beanspruchung, weil sie die Schädigung des Gefüges, vor allem bei höheren Pressungen, beschreibt. Die Steifigkeit wächst somit mit steigendem Preßdruck erst an und bei höherer Belastung wird dieses entstandene Gefüge wieder zerstört und die Steifigkeit sinkt. Auch wenn Steifigkeit und Verdichtung teilweise in unmittelbarem Zusammenhang stehen, beschreiben sie doch unterschiedliche Eigenschaften des bei der Beanspruchung entstandenen Agglomerats.

4.5 Analyse der Partikelgrößenverteilungen

Der Zerkleinerungsfortschritt wird üblicherweise über den Zuwachs der spezifischen Oberfläche, wie eben auch in den vorangegangenen Abschnitten, beschrieben. Die Darstellung des Oberflächenzuwachses hat den Vorteil, daß die Zerkleinerung in einem Wert zusammengefaßt werden kann. Allerdings können feine spezifische Änderungen nicht erfaßt werden. Eine weitere Möglichkeit ist deshalb hier eine Betrachtung der gesamten Partikelgrößenverteilung. Problematisch ist allerdings, daß eine Dimension in der Betrachtung hinzukommt, und eine anschauliche Darstellung dadurch erschwert wird.

Bei der Darstellung der Verteilungssummen zeigt sich, entsprechend der wachsenden Energieabsorption bei der Beanspruchung, eine Verschiebung hin zu kleineren Partikelgrößen. Wesentlich mehr Aufschluß gibt die Auftragung der Mengenteile (Mengenart Masse) in den Partikelgrößenklassen. Abbildung 4.49 zeigt dies für die Zerkleinerung im geschlossenen Drucktopf ohne Zusatzstoff. Erkennbar ist, daß sich das zerkleinerte Material bevorzugt in bestimmten Partikelgrößenklassen ansammelt. Dieses Verhalten wurde schon verschiedentlich bei der Zerkleinerung von unregelmäßig geformten Partikeln beobachtet [18, 25, 26, 27, 28, 61, 62]. Bei diesen Untersuchungen wurde ein über Siebung eng fraktioniertes Ausgangsmaterial im Gutbett druckbeansprucht. Das zerkleinerte Material wurde bei der unteren Grenze des Ausgangsmaterials abgesiebt und analysiert. Die entstandenen Maxima in der Bruchstückgrößenverteilungsdichte der Bruchfunktion wurden durch logarithmische Normalverteilungen mit oberer Grenze beschrieben [63, 64]. Zu jedem Maximum konnte mit einer guten Anpassung eine dieser logarithmischen Normalverteilungen zugeordnet werden. Es zeigte sich, daß je grober das Ausgangsmaterial war, desto mehr Maxima das zerkleinerte Material enthielt.

Dieses Vorgehen zur Beschreibung der Partikelgrößenverteilungen wird auf die eigenen Untersuchungen übertragen. Ausgehend von den Untersuchungen im geschlossenen Drucktopf sollen die Einflüsse von Zusatzstoff und seitlicher Öffnung des Drucktopfs auf die Produktverteilung untersucht werden. Es wird vermutet, daß sich vor allem durch die

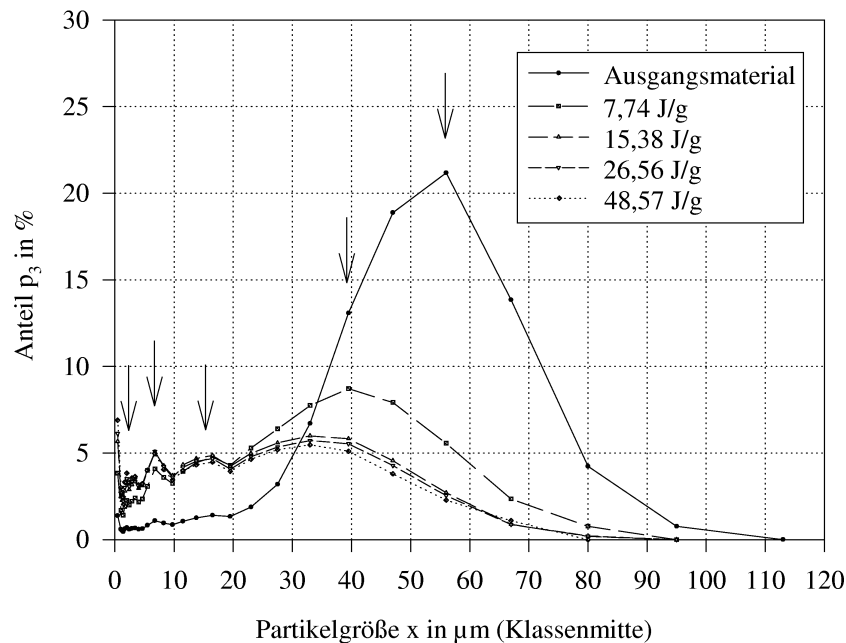


Abbildung 4.49: Masseanteile von Kalkstein 40-50 μm im geschlossenen Drucktopf $D_T=30$ mm ohne Zusatzstoff

seitliche Öffnung des Drucktopfs die Beanspruchungsmechanismen derart ändern, daß es zu Veränderungen in der Bruchstückgrößenverteilung kommt.

Ein wesentlicher Unterschied zu den Betrachtungen von HANISCH [18] besteht in der Verwendung der Masseanteile. Die gemessenen Dichteverteilungen erwiesen sich als nicht fein genug, um den Effekt der Anreicherung von Produktmaterial in bestimmten Partikelgrößenklassen zu beschreiben. Nachteilig bei der Betrachtung der Masseanteile ist, daß diese von der gewählten Breite der Partikelgrößenklasse abhängen. D.h. ein Vergleich verschiedener Kurven der Masseanteile ist also nur dann zulässig, wenn sie auch die gleiche Klasseneinteilung der Partikelgröße besitzen. Da dies aber durch das gewählte Partikelgrößenmeßsystem Laserbeugung bei gleichen optischen Voraussetzungen der Apparatur für alle Versuche gegeben ist, können die Kurven der einzelnen Versuche miteinander verglichen werden. Bei der Betrachtung der Anteilverteilungen sind die verschiedenen lokalen Maxima deutlich zu erkennen. Bei der Anpassung von verschiedenen Funktionen an die lokalen Maxima wird eine Neueinteilung der Klassen vorgenommen, so daß die Flächenanteile der verschiedenen Funktionen wieder auf die gesamte Fläche bezogen werden, um sie wieder untereinander vergleichbar zu machen.

Ein zweiter wesentlicher Unterschied besteht darin, daß die Untersuchungen zwar auch mit einem eng fraktionierten Ausgangsmaterial (Kalkstein 40-50 μm) durchgeführt wurden, der Bruchanteil nach der Beanspruchung aber nicht durch Siebung vom verbliebenen Ausgangsmaterial getrennt wurde, sondern vom gesamten beanspruchten Material die Partikelgrößenverteilung gemessen wurde. Somit enthält die Produktverteilung noch Anteile des Ausgangsmaterials.

Für die Anpassung an die Masseanteilkurven im Versuchsfeld sind keine Funktionen mit oberer Grenze verwendet worden, da eine obere Grenze in diesem feinkörnigen Bereich und

auch durch die Nutzung der Laserbeugung für die Messung der Partikelgrößenverteilung nicht bestimmt oder festgelegt werden kann. Da die Anpassung an die Masseanteilverteilung erfolgt, werden die jeweiligen Flächeninhalte der angepaßten Funktionen auf die Gesamtfläche normiert.

Bekannt ist, daß Zerkleinerungsprodukte nur mit mehreren Verteilungsfunktionen beschrieben werden können [1]. Eine der oft verwendeten Verteilungsfunktionen ist die Normalverteilung, sowie ihre Form für eine Anpassung:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} = a_0 \exp \left[-0,5 \left(\frac{x - a_1}{a_2} \right)^2 \right]$$

a_0 ist die Amplitude, a_1 das Zentrum und a_2 die Breite. Somit ist mit $a_1 = \mu = x_{mitt}$ direkt der Mittelwert der Verteilung und mit $a_2^2 = \sigma^2 = s^2$ die Streuung berechnet. Aus der Normalverteilung entsteht die logarithmische Normalverteilung, indem die Partikelgröße x durch $\ln x$ substituiert wird:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\ln x - \ln \mu)^2}{2(\sigma_{ln})^2}} = a_0 \exp \left[-0,5 \left(\frac{\ln \left(\frac{x}{a_1} \right)}{a_2} \right)^2 \right]$$

für $x > 0$. a_0 ist hier ebenfalls die Amplitude, a_1 das Zentrum und a_2 die Breite der Verteilung. Allerdings berechnet sich der Mittelwert dann nach:

$$x_{mitt} = e^{\left(\ln \mu + \frac{(\sigma_{ln})^2}{2} \right)} = \exp \left[\ln a_1 + \frac{(a_2)^2}{2} \right]$$

und die Streuung:

$$s^2 = e^{(2 \ln \mu + (\sigma_{ln})^2)} \left(e^{(\sigma_{ln})^2} - 1 \right) = \exp \left[2 \ln a_1 + a_2^2 \right] \left(\exp \left[a_2^2 \right] - 1 \right)$$

Somit können bei der Anpassung mehrerer Verteilungsfunktionen die Mittelwerte und Streuungen der einzelnen Funktionen in Abhängigkeit von der Beanspruchung betrachtet werden.

4.5.1 Anpassungen mit logarithmischen Normalverteilungen

Da die Messung der Partikelgrößenverteilungen das gesamte beanspruchte Material betrachtet, sind Anteile des Ausgangsmaterials auch noch in der Produktverteilung enthalten. Die Beschreibung über verschiedene Verteilungsfunktionen soll eine Trennung von gebrochenem und ungebrochenem Material möglich machen. Dazu ist zusätzlich die Beschreibung des Ausgangsmaterials erforderlich. Entsprechend wurde versucht, Ausgangsmaterial und Produktmaterial mit logarithmischen Normalverteilungen zu beschreiben.

Bei den Anpassungen zeigte sich, daß das Hauptmaximum in der Masseanteilkurve des Ausgangsmaterials nur schlecht mit einer einzigen logarithmischen Normalverteilung zu beschreiben ist. Ebenso ist das Hauptmaximum in den Produktverteilungen nicht nur mit einer einzigen Verteilung beschreibbar. Resultierend ergaben sich sehr gute Anpassungen ($r^2 > 0,96$) mit fünf logarithmischen Normalverteilungen für die gesamte Kurve des Ausgangs- oder Produktmaterials, wobei zwei Verteilungen das Hauptmaximum beschreiben. Für die Masseanteilkurve des Ausgangsmaterials ergab sich, daß die Nebenmaxima der Produktkurven auch hier schon zu finden sind. Es wird angenommen, daß durch die Herstellung des Probematerials (Mahlung des Kalksteins bis zur gewünschten Feinheit) natürlich eine ähnliche Verteilung entstanden ist. Das folgende Fraktionieren zwischen Sieben mit 40 und 50 μm Maschenweite kann dieses Aussehen zwar unterdrücken, aber nicht beseitigen. Die Fraktionierung bewirkt ebenfalls, daß das Hauptmaximum nicht nur durch eine Verteilungsfunktion beschreibbar ist.

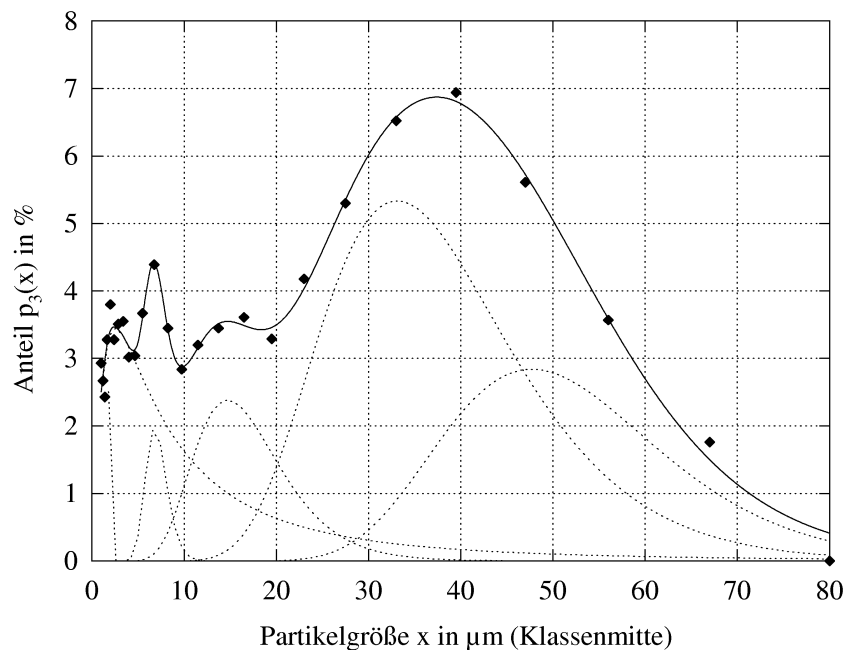


Abbildung 4.50: Anpassung mit fünf logarithmischen Normalverteilungen ($r^2 = 0,975$) für Kalkstein 40-50 μm ($p = 554,8 \text{ MPa}$; $c_M = 30,2 \text{ } \mu\text{mol/m}^2 \text{ n-Hexansäure}$)

Grundsätzlich änderte sich im gesamten Versuchsfeld weder die Anzahl, noch die Anordnung der angepaßten fünf Verteilungen, so daß eine Zuordnung der einzelnen, durch die Verteilungsfunktionen beschriebenen, Kollektive zueinander möglich ist. Somit können die Parameter der einzelnen Verteilungen betrachtet werden. Die betrachteten Parameter sind dabei der Mittelwert x_{mitt} der einzelnen Verteilungen und der Flächenanteil p_3 den eine Funktion in der gesamten Fläche der Partikelgrößenverteilung beschreibt.

Bei genauer Betrachtung zeigt sich dann allerdings, daß zwar jede Masseanteilkurve durch die fünf logarithmischen Normalverteilungen mit guter Genauigkeit beschrieben werden kann, aber die Zuordnung der einzelnen Kollektive (Verteilungen) nicht so direkt gegeben ist, wie erwartet wurde. Vielmehr zeigt sich, daß die Verteilung, die im Ausgangsmaterial die größten Partikel erfaßt, schon bei geringer Beanspruchung im geschlossenen

Drucktopf $D_T = 30$ mm vollständig verschwindet. Damit haben die Produktkurven ein Hauptmaximum, welches auch schon zerkleinertes Material enthält. Es ergibt sich daraus das Bild einer Anpassung des Hauptmaximums der Produktkurven durch zwei logarithmische Normalverteilungen, wobei die Verteilung, die den feineren Bereich beschreibt, vollständig als zerkleinertes Material angenommen werden kann.

Die daraus angenommene Zuordnung der einzelnen Verteilungen ist in Tabelle 4.4 dargestellt. Die gesamte Zerkleinerung kann folglich durch die Anpassung von sechs logarithmischen Normalverteilungen beschrieben werden. Vier der Verteilungen beschreiben die Kollektive des zerkleinerten Materials, die anderen zwei Verteilungen beschreiben den Hauptanteil des Ausgangsmaterials. Der gröbere Anteil des Ausgangsmaterials ist bei den Produktverteilungen grundsätzlich nicht mehr zu finden, während die Verteilung, die das größte Kollektiv des zerkleinerten Materials beschreibt nicht in der Partikelgrößenverteilung des Ausgangsmaterials zu finden ist, obwohl die anderen Kollektive des zerkleinerten Materials auch schon im Ausgangsmaterial ansatzweise vorhanden sind.

Tabelle 4.4: Mittelwerte der logarithmischen Normalverteilungen der Kollektive (Kalkstein 40-50 μm , Drucktopfdurchmesser $D_T = 30$ mm, ohne Zusatzstoff)

Kollektiv (Funktion)	mittlere Partikelgröße x_{mitt} in μm				
	Ausgangsmaterial	141 MPa	283 MPa	566 MPa	1132 MPa
1	6,28	7,25	6,35	5,79	5,24
2	6,81	7,05	6,96	6,91	6,92
3	-	14,94	15,66	16,16	15,65
4	27,45	31,42	27,65	25,21	24,97
5	49,52	48,23	42,65	39,16	37,75
6	60,77	-	-	-	-

In Abbildung 4.51 sind die mittleren Partikelgrößen für alle Versuche mit Kalkstein 40-50 μm im geschlossenen Drucktopf dargestellt. Die Zugabe von n-Hexansäure ändert die Lage der einzelnen Kollektive nicht. Dies war durchaus zu erwarten, da sich bei der Beanspruchung im geschlossenen Drucktopf die Krafteinleitungsmechanismen durch die n-Hexansäure nicht grundsätzlich ändern. D.h. wenn ein Partikel bis zum Bruch beansprucht wird, ist die Situation der Krafteinleitung immer gleich. Allerdings kann hier nicht nachvollzogen werden, bei welchem Druck ein Partikel in diese Situation gekommen ist.

Abbildung 4.52 zeigt die Flächenanteile der jeweiligen Kollektive an der Gesamtfläche unter der Kurve. Eingerechnet wurde gleichfalls der Anteil der Partikel kleiner 0,9 μm (Feingut). Dieser wurde bei der Anpassung ignoriert, da dieser als Summenanteil für alles Material $x < 0,9$ μm einen im Vergleich hohen Wert liefert, aber ein einzelner Wert nicht durch eine Verteilung beschrieben werden kann. In die Betrachtung der Flächenanteile wird dieser Anteil wieder einbezogen, da sich dort im wesentlichen zerkleinertes Material ansammelt.

Die Darstellung der Anteile der einzelnen angepaßten Kollektive und des Feinguts ist so gewählt, daß die Summe Eins ergibt (Säulenhöhe). Zu erkennen ist, daß das größte Material (Funktion 6) nur im Ausgangsmaterial gefunden wird. Dieses verschwindet dann

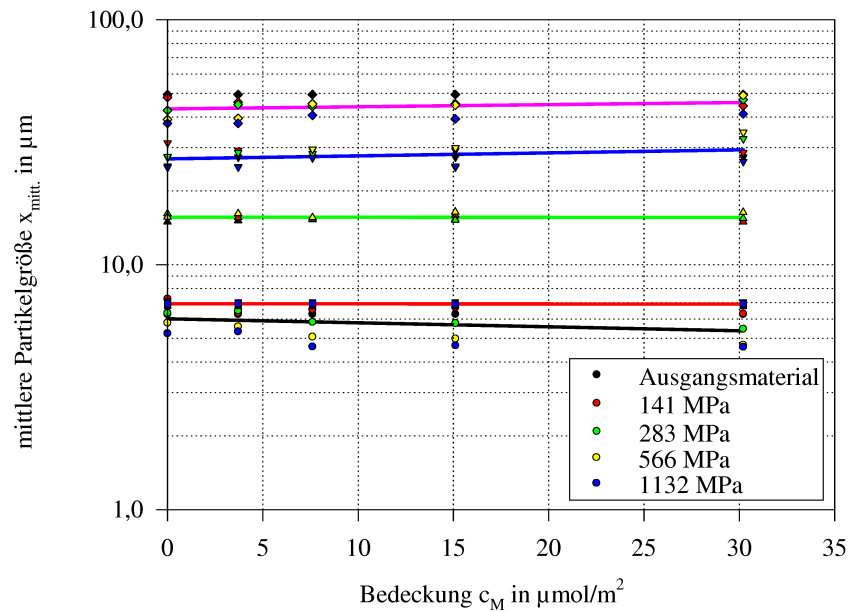


Abbildung 4.51: Mittlere Partikelgrößen der angepassten logarithmischen Normalverteilungen (Kollektive) in Abhängigkeit von der Zugabe n-Hexansäure (Kalkstein 40-50 μm ; Drucktopfdurchmesser $D_T = 30$ mm)

vollständig bei den Untersuchungen im geschlossenen Drucktopf $D_T = 30$ mm. Dagegen bildet sich ein neuer Anteil (Funktion 3), so daß sich die Funktion 4 mit dem Ausgangsmaterial (Funktion 5) zum Hauptmaximum überlagert. Die Bewertung der einzelnen Anteile gestaltet sich schwierig, da es zu einigen Unstimmigkeiten kommt. Bewertet man die Kollektive 5 und 6 als Ausgangsmaterial, dann erhält man den Eindruck, daß bei hohen Beanspruchungen diese Anteile wieder wachsen. Konträr schwankt dagegen der Anteil, der durch das Kollektiv 4 eingenommen wird. Dieser wird aber schon zum zerkleinerten Material gezählt. Ein Grund für dieses Verhalten kann darin bestehen, daß die Kollektive 4 und 5 in den Produktverteilungen das Hauptmaximum abbilden. Da die Anpassungen völlig freilaufend durchgeführt wurden und keine Einschränkungen innerhalb der Parameter vorgenommen wurden, ergab sich hier einfach die beste Anpassung mit alternierenden Anteilen in den Kollektiven 4 und 5 (Abbildung 4.52). Faßt man beide zusammen, weisen auch die Anteile des Feingutes und der Kollektive 1, 2 und 3 zusammen eine folgerichtige steigende Tendenz auf.

Abbildung 4.53 zeigt die Anpassung an das Ausgangsmaterial im Vergleich zu einem Produktmaterial. In diesen Darstellungen ist deutlich zu erkennen, wie sich das Kollektiv 4 des Ausgangsmaterials entwickelt. Hier ist erkennbar, daß die Betrachtung der Mittelwerte der einzelnen angepassten Funktionen nicht ausreichend den Effekt der Ansammlung des zerkleinerten Materials bei bestimmten Partikelgrößen erfaßt. Durch die Verwendung von logarithmischen Normalverteilungen ergibt sich hier, daß sich durch die Asymmetrie der Mittelwert und der Modalwert unterscheiden, so ist z.B. der Modalwert des Kollektivs 4 des Ausgangsmaterials bei $x_{\text{modal}} = 23,02 \mu\text{m}$, während der Mittelwert $x_{\text{mitt}} = 27,45 \mu\text{m}$ beträgt.

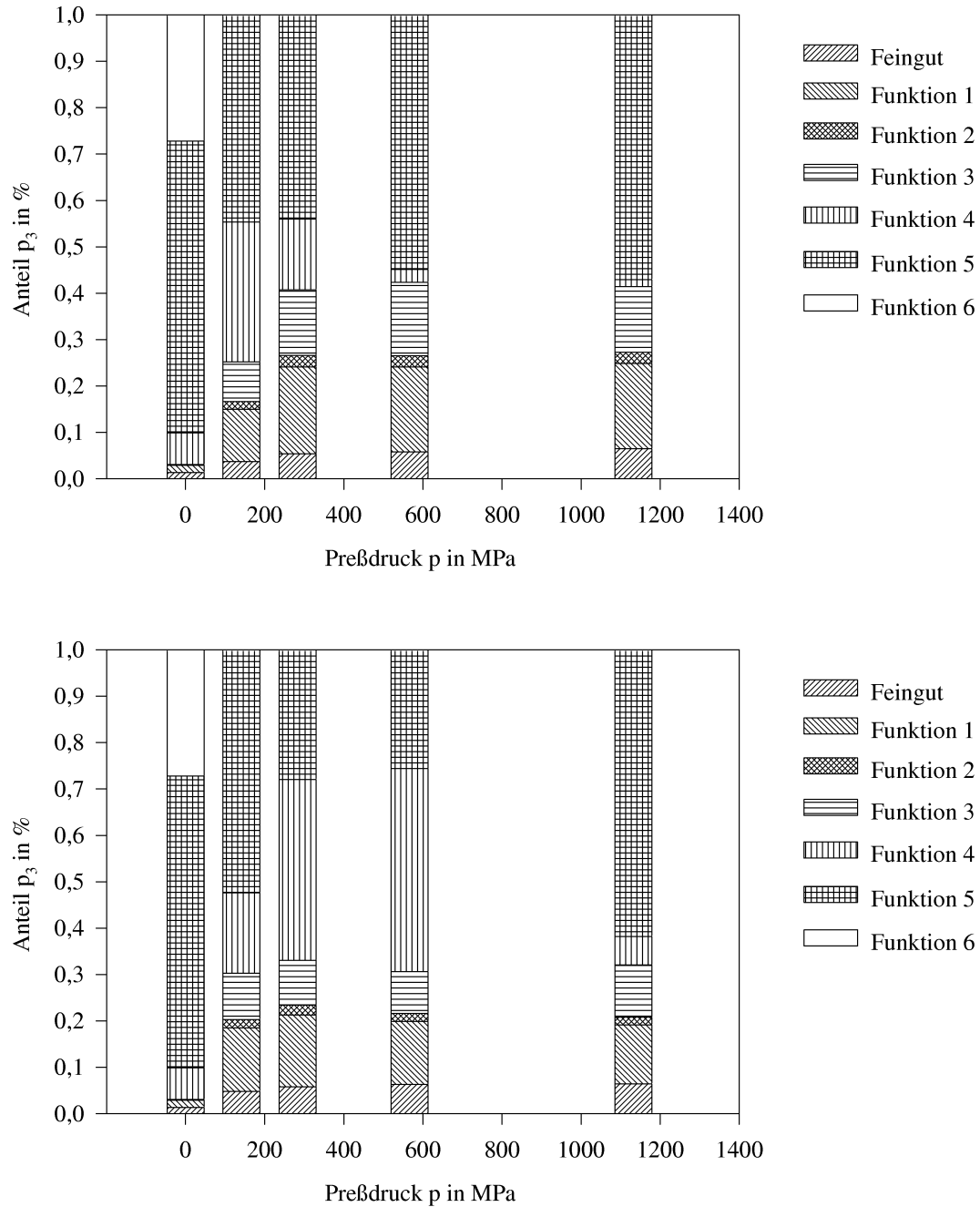


Abbildung 4.52: Anteile der angepassten Funktionen (Kollektive) für Kalkstein 40-50 μm im geschlossenen Drucktopf $D_T = 30 \text{ mm}$; ohne Zusatzstoff (oben) und mit $c_M = 30,2 \mu\text{mol/m}^2$ n-Hexansäure (unten)

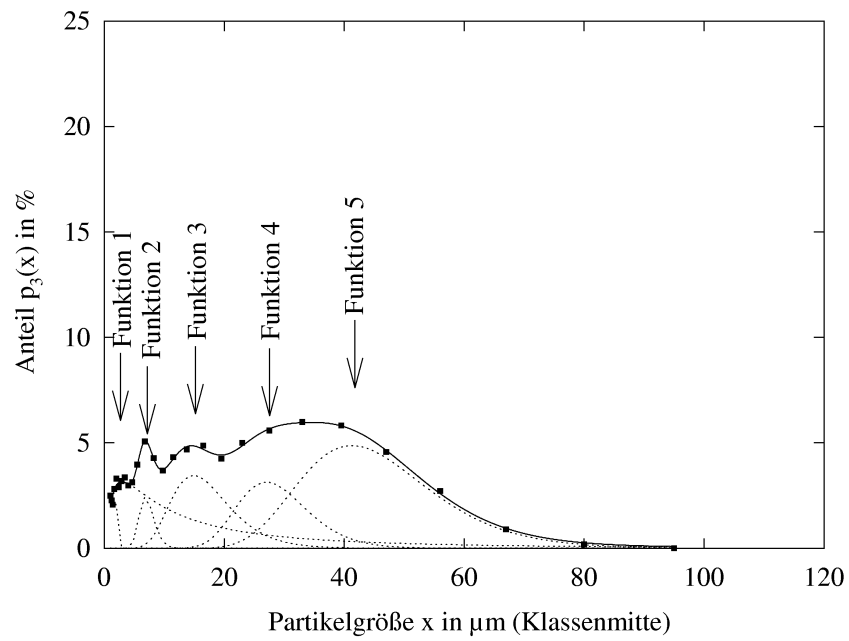
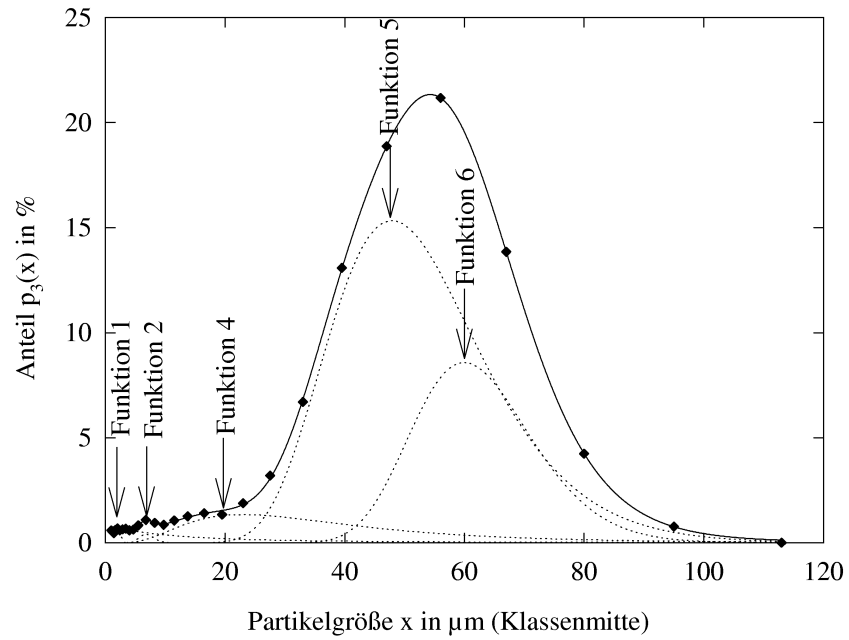


Abbildung 4.53: Darstellung der angepaßten Funktionen an das Ausgangsmaterial (oben) und an das Produkt bei $p = 283$ MPa im Drucktopf $D_T = 30$ mm (Kalkstein $40\text{--}50\ \mu\text{m}$)

Tabelle 4.5: Modalwerte der logarithmischen Normalverteilungen (Kalkstein 40-50 μm , Drucktopfdurchmesser $D_T = 30\text{ mm}$)

Kollektiv (Funktion)	mittlere Partikelgröße x_{modal} in μm				
	Ausgangsmaterial	141 MPa	283 MPa	566 MPa	1132 MPa
1	2,51	3,33	3,00	2,84	2,57
2	6,72	6,93	6,85	6,81	6,82
3	-	14,35	14,89	15,24	14,85
4	23,02	30,05	27,03	25,04	24,88
5	47,86	46,74	41,26	37,34	35,68
6	59,95	-	-	-	-

Tabelle 4.5 zeigt die Modalwerte der angepaßten Verteilungen analog zu den Mittelwerten in Tabelle 4.4. Neben der Unstimmigkeit des Kollektivs 4 in der Ausgangsverteilung ist gut zu erkennen, daß die größten Diskrepanzen zwischen den Modal- und Mittelwerten beim Kollektiv 1 zu finden sind. Betrachtet man die Anpassungen (Abbildung 4.53), erkennt man, daß dieses Kollektiv in seinem Ausläufer zu größeren Partikelgrößen hin sehr viel Anteil auch im Bereich der Kollektive 2 und 3 besitzt. Daraus erklärt sich, warum der Anteil des Kollektivs 1 so groß ist und die Anteile der Kollektive 2 und 3 relativ unterbewertet sind.

Bei den von HANISCH [18] durchgeführten Untersuchungen wurde schon eine Deutung der einzelnen entstehenden Kollektive im Zerkleinerungsprodukt vorgenommen. Insgesamt wurden dort nach der Beanspruchung von polykristallinem Quarzit drei Kollektive im Produktmaterial gefunden. Die Verteilung, die das größte Material beschreibt, hat einen Mittelwert nahe des Siebschnitts, bei dem das Produktmaterial (hier das zerkleinerte Material) vom verbliebenen Ausgangsmaterial abgesiebt wurde. Die Deutung ist deshalb, daß es sich um Material handelt, bei dem lediglich Kanten abgerundet wurden. Ansonsten verteilt sich dieses Kollektiv logarithmisch normal mit oberer Grenze entsprechend Vergleichsuntersuchungen mit Glaskugeln, bei denen im Produktmaterial keine separierbaren Teilkollektive entstehen [65, 66].

Für die Verteilung im feinen Bereich wird angenommen, daß es sich um die Ansammlung der Primärkristalle des polykristallinen Ausgangsmaterials handelt. Durch vergleichende Untersuchungen an Schliffbildern des Ausgangsmaterials kann diese These gestützt werden. Da die Primärkristallite sicherlich auch eine wesentlich größere Festigkeit aufweisen, können diese unter den Umständen der durchgeführten Untersuchungen auch kaum noch zerkleinert werden.

Das entstandene "mittlere" Kollektiv wird durch das Brechen von größeren Kanten gedeutet. Für die Anpassung einer logarithmischen Normalverteilung mit oberer Grenze wird aber keine Begründung gegeben. Da diese Erläuterungen etwas unzureichend erscheinen, soll hier noch einmal eine Bewertung der bei HANISCH [18] dargestellten Ergebnisse vorgenommen werden.

Angenommen wird, daß es sich bei der Belastung eines Partikelbetts um einen Prozeß der Neuordnung oder Umordnung von Partikeln handelt. Somit läßt sich ein Ansatz in der

Packungsstatistik für Kugeln finden. Tabelle 4.6 zeigt für verschiedene Packungen von Kugeln die Werte für die Porosität, die Durchmesser der Lücken und die somit füllbaren Lückenvolumina [67].

Tabelle 4.6: Lückenvolumina für verschiedene Kugelpackungen und mögliche Dichteänderungen durch hinzugefügte Lückenteilchen nach GERMAN [67] (N_C - Koordinationszahl; Ausgangsgröße der Teilchen ist 1)

Grundstruktur	Anfangs- porosität	hinzugefügter Durchmesser	hinzugefügtes Volumen	Mischungs- porosität
kubisch ($N_C = 6$)	0,476	0,732	0,391	0,271
orthorombisch ($N_C = 8$)	0,395	0,528	0,147	0,307
rhomboedrisch ($N_C = 12$)	0,26	0,225 0,414	0,019 0,07	0,19
Packungsstrukturen nach KLEBER [68]				
pc ($N_C = 6$)	0,48	0,732		
bcc ($N_C = 8$)	0,32	0,154 0,291		
fcc ($N_C = 12$)	0,26	0,225 0,414		

pc - primitiv kubisch

bcc - kubisch raumzentriert

fcc - kubisch flächenzentriert

Spalte 3 der Tabelle 4.6 ist für die Betrachtung der entstehenden Produktverteilungen wichtig. Sie gibt an, welche Teilchengröße für eine gegebene Packungsstruktur genau in die Lücke der Packung passen würde. Es wird nun angenommen, daß ein Partikel, wenn es im Gutbett bis zum Bruch beansprucht wird, nur so weit zerkleinert wird, bis das größte Bruchstück die Abmessung einer Packungslücke besitzt. Wenn auch die untersuchten Partikel keine Kugeln sind, ist diese Betrachtung doch insofern gestattet, da es sich um Teilchen handelt, bei denen sich keine großen Unterschiede hinsichtlich der Hauptabmessungen ergeben. Für die zufällige Anordnung der Teilchen im Gutbett ist außerdem damit zu rechnen, daß sich während der Belastung die Anordnung von kleinen Koordinationszahlen zu höheren ändert und somit auch die Lückendurchmesser andere Verhältnisse zur Ausgangspartikelgröße annehmen. Bei Messungen der Porengrößenverteilungen an gepreßten keramischen Material ergeben sich ebenfalls mehrmodale Verteilungen [69]. Es kann also davon ausgegangen werden, daß die Verdichtung durch eine Einordnung in diese von der Packungsstruktur vorgegebenen Lücken erfolgt und dies im noch stark aufgelockerten Bereich durch Umordnung, und bei größer werdender Verdichtung durch Bruchvorgänge, realisiert wird.

Tabelle 4.7 zeigt für die Untersuchungen von HANISCH [18] die Verhältnisse der mittleren Partikelgrößen aus den angepassten Verteilungen gegenüber der mittleren Ausgangspartikelgröße und auch untereinander. Vergleicht man diese Verhältnisse der mittleren Partikelgrößen mit den Durchmessern für die Lücken in Tabelle 4.6, so kann man eine Zuordnung vorgenommen werden. Die Partikel ordnen sich in Teilkollektive einer bestimmten Größe an, weil sie den Energieeintrag durch Bewegung nicht mehr kompensieren können und bis auf eine Größe einer Packungslücke zerkleinert werden. Passen sie dann in diese Lücke, erfolgt vorerst kein weiterer Energieeintrag. D.h. die größten Bruchstücke haben die Größe der Lücke.

Tabelle 4.7: Mittlere Partikelgrößen der einzelnen Kollektive im Produkt und die Verhältnisse zur mittleren Partikelgröße des Ausgangsmaterials (Quarzit 2,5-3,15 mm, $x_{mitt}=2,825$ mm) [18]

Verteilung	mittlere Partikelgröße x_{mitt} in mm P-P / Z-Z / K-K	gegenüber Ausgangsmaterial	gegenüber 3	gegenüber 2
1	2,132 / 2,127 / 2,29	0,76 / 0,75 / 0,81	-	-
2	0,603 / 0,754 / 0,816	0,21 / 0,27 / 0,29	0,28 / 0,35 / 0,36	-
3	0,115 / 0,128 / 0,137	0,04 / 0,05 / 0,05	0,05 / 0,06 / 0,06	0,19 / 0,17 / 0,17

Beanspruchung zwischen Platten (P-P), Zylindern (Z-Z) und Kugeln (K-K)

Für die eigenen Anpassungen mit logarithmischen Normalverteilungen sind die Verhältnisse der Mittelwerte und der Modalwerte zueinander in Tabelle 4.8 dargestellt.

Tabelle 4.8: Verhältnisse der mittleren Partikelgrößen der einzelnen Kollektive (Kalkstein 40-50 μm , Drucktopfdurchmesser $D_T=30$ mm)

Kollektiv (Funktion)	Partikelgröße x_{mitt} in μm	vs. 6	vs. 5	vs. 4	vs. 3	vs. 2
6	60,77	-	-	-	-	-
5	43,46	0,72	-	-	-	-
4	27,34	0,45	0,63	-	-	-
3	15,60	0,26	0,36	0,57	-	-
2	6,93	0,11	0,16	0,25	0,44	-
1	6,18	0,10	0,14	0,23	0,40	0,89
	x_{modal} in μm					
6	59,95	-	-	-	-	-
5	41,78	0,70	-	-	-	-
4	26,00	0,43	0,62	-	-	-
3	14,83	0,25	0,36	0,57	-	-
2	6,83	0,11	0,16	0,26	0,46	-
1	2,85	0,05	0,07	0,11	0,19	0,42

Ausgehend von diesen Ergebnissen kann zwar festgestellt werden, daß eine Anpassung mit hoher Genauigkeit durchgeführt werden kann, die Ergebnisse aber nicht in vollem Umfang gedeutet werden können. So liefert die Anpassung teilweise alternierende Anteile für Kollektive, dessen Wesen dem Ausgangsmaterial oder dem zerkleinerten Material zugeordnet werden kann. Als Effekt erhält man mehr Ausgangsmaterial mit zunehmender Zerkleinerung.

Außerdem ist die Beschreibung der kompletten Verteilung des Ausgangsmaterials unvollständig. Zwar sind schon alle Kollektive erkennbar, aber nicht alle durch separate Funktionen beschreibbar. Gleichfalls liefert die Anpassung eine Überbewertung des kleinsten Kollektivs (nicht das Feingut, welches aus der Anpassung herausgenommen wurde).

4.5.2 Anpassung mit Normalverteilungen

Da die Anordnung der Partikel, und damit auch die auftretenden Lücken, zufällig ist, bieten sich zur Beschreibung der Masseanteilkurven Normalverteilungen an. Damit fällt auch die Verteilung im Bereich größerer Partikelgrößen stärker ab und die Verschiebung der Anteile in den Kollektiven wird durch zu flach auslaufende Anpassungen vermieden. Die Mittelwerte der Normalverteilungen, die an die Masseanteilkurven des Ausgangsmaterials und der Produktmaterialien der Versuche im geschlossenen Drucktopf $D_T = 30$ mm angepaßt wurden sind in Tabelle 4.9 dargestellt. In dieser Darstellung ist auch wieder eine Zuordnung der Kollektive versucht worden.

Tabelle 4.9: Mittlere Partikelgrößen der Normalverteilungen (Kalkstein 40-50 μm , Drucktopfdurchmesser $D_T = 30$ mm)

Kollektiv (Funktion)	mittlere Partikelgröße x_{mitt} in μm				
	Ausgangsmaterial	141 MPa	283 MPa	566 MPa	1132 MPa
1	2,32	2,68	2,60	2,57	2,46
2	6,91	6,84	6,78	6,77	6,75
3	13,87	13,21	12,88	12,82	12,83
4	-	40,31	34,40	34,14	33,10
5	52,50	-	-	-	-
6	65,86	-	-	-	-

Die Anpassung mit ausschließlich Normalverteilungen gestaltete sich insofern schwierig, als die vorgegebene Anzahl anzupassender Verteilungen, die aus den Anpassungen mit logarithmischen Normalverteilungen auf sechs festgelegt wurde, nur schlechte Ergebnisse lieferte, da immer eine Funktion kaum zur Beschreibung beitrug (Flächeninhalt $< 0,01$ %) oder während der Anpassung "ausriß".

So mußte die Anpassung auf fünf Normalverteilungen für das Ausgangsmaterial und vier für die Produktverteilungen reduziert werden. Somit konnte das eigentliche Problem einer fehlenden Zuordnung zwischen den Kollektiven des Ausgangsmaterials und der Produktmaterialien nicht behoben werden (Tabelle 4.9). Allerdings zeigte sich, daß vor allem der

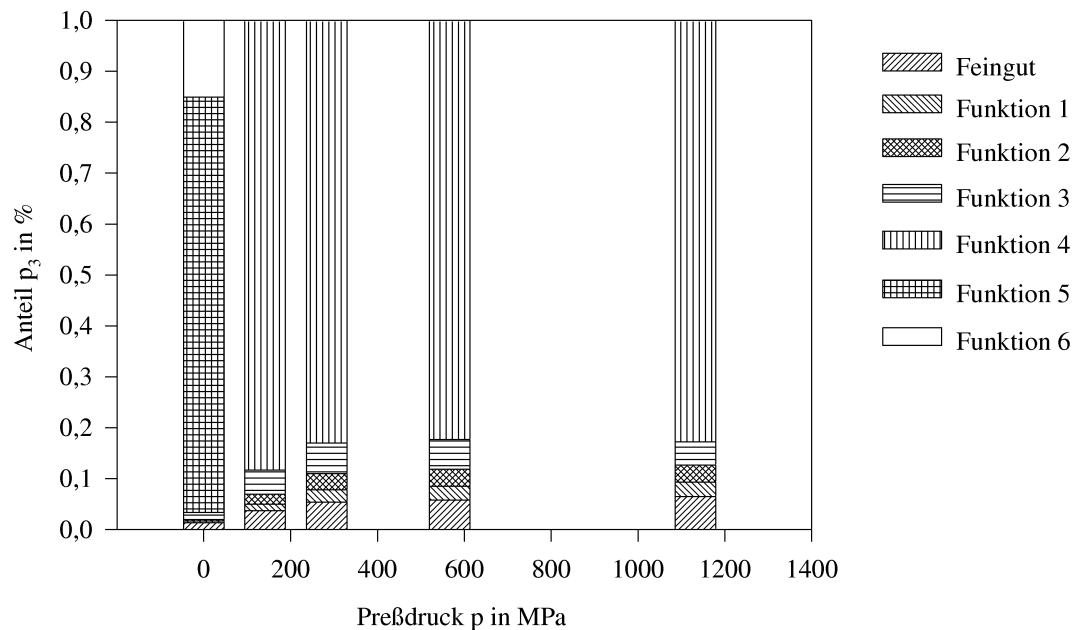


Abbildung 4.54: Anteile der angepaßten Normalverteilungen (Kalkstein 40-50 μm ; Drucktopfdurchmesser $D_T = 30 \text{ mm}$)

feine Bereich durch die Normalverteilungen sehr gut erfaßt werden kann. Das Kollektiv 1 besitzt jetzt gegenüber den benachbarten Kollektiven sinnvolle Anteile (Abbildung 4.54). Das Kollektiv 6 ist, wie bei der Anpassung mit logarithmischen Normalverteilungen, nur in der Partikelgrößenverteilung des Ausgangsmaterials existent.

Durch die reduzierte Anzahl der angepaßten Funktionen übernimmt in diesem Fall das Kollektiv 4 Anteile des Ausgangsmaterials, wie auch des Produkts. Aus diesem Grund ist eine Mengenbetrachtung der Zerkleinerung für diesen Fall schwierig. Eindeutig ist, daß die Anpassung der Hauptanteile des Ausgangsmaterials mit logarithmischen Normalverteilungen besser gelingt und die Anteile des zerkleinerten Materials normalverteilt beschrieben werden können. Daraus ergibt sich eine gemischte Anpassung mit Normal- und logarithmischen Normalverteilungen. Das bedeutet, daß der Hauptanteil des Ausgangsmaterials, durch die Siebschnitte bei 40 und 50 μm in den Ausläufern des Hauptmaximums beeinflusst, nur durch zwei asymmetrische logarithmische Normalverteilungen beschrieben werden kann. Die Partikel in den Teilkollektiven, die auf die Lückengröße der Partikelpackung zerkleinert werden, sind dagegen normalverteilt.

Erstes Anliegen bei der Anpassung mit einer gemischten Ansammlung von Verteilungsfunktionen ist eine genaue Beschreibung des Ausgangsmaterials auf der Grundlage der bisher gewonnenen Erkenntnisse. Es hat sich gezeigt, daß insgesamt 6 Kollektive angepaßt werden sollten, auch wenn sich durch die Zerkleinerung dann die Anzahl in den Produktverteilungen um ein Kollektiv verringern kann. Mit der Verwendung von zwei logarithmischen Normalverteilungen für das Hauptmaximum und vier Normalverteilungen für die Nebenmaxima gelang es, alle Kollektive in der Masseanteilkurve des Ausgangsmaterials zu erfassen. Für die Produktkurven aus den Beanspruchungen im geschlossenen Drucktopf wurde eine logarithmische Normalverteilung weniger benötigt. Es zeigt sich,

Tabelle 4.10: Mittlere Partikelgrößen der Kollektive bei der Anpassung mit Normal- und logarithmischen Normalverteilungen (Kalkstein 40-50 μm , Drucktopfdurchmesser $D_T=30\text{ mm}$)

Kollektiv (Funktion)	mittlere Partikelgröße x_{mitt} in μm				
	Ausgangsmaterial	141 MPa	283 MPa	566 MPa	1132 MPa
normal 1	2,16	2,67	2,57	2,53	2,41
normal 2	6,85	6,86	6,80	6,78	6,76
normal 3	15,75	12,89	12,53	12,46	12,46
normal 4	25,84	28,79	28,01	28,03	28,92
log.-normal 5	48,88	48,47	46,94	47,21	49,05
log.-normal 6	60,57	-	-	-	-

daß nur eine leichte Vorgabe der Lage der einzelnen Funktionen notwendig ist, damit bei den Produktkurven jedesmal das größte Kollektiv durch die logarithmische Normalverteilung beschrieben wird (Tabelle 4.10).

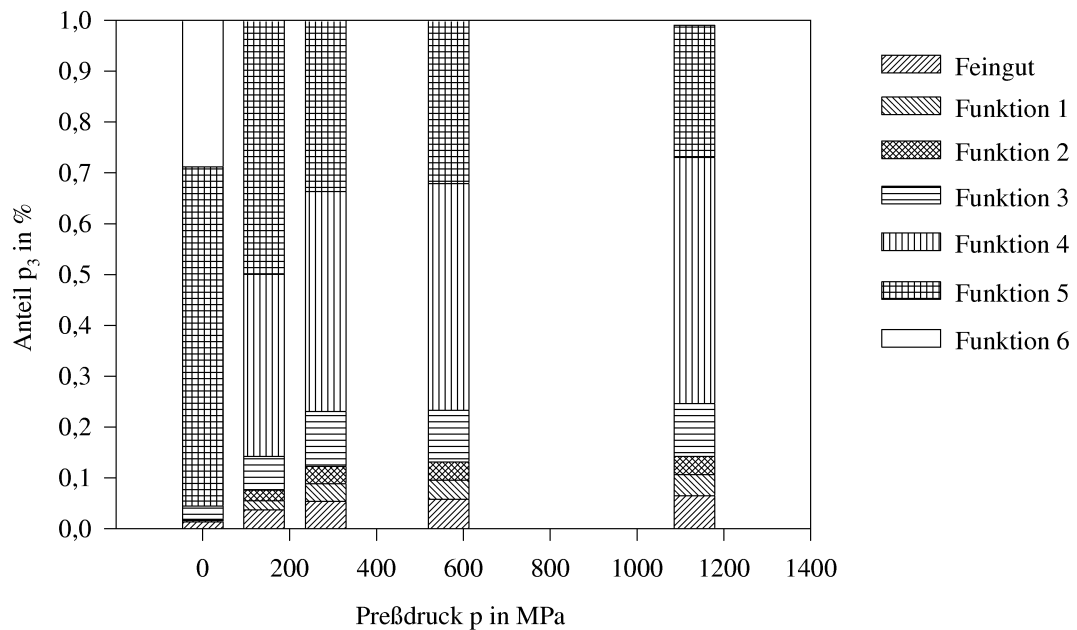


Abbildung 4.55: Anteile der angepaßten Normal- und logarithmischen Normalverteilungen (Kalkstein 40-50 μm ; Drucktopfdurchmesser $D_T=30\text{ mm}$)

Abbildung 4.55 zeigt die Anteile der einzelnen angepaßten Funktionen. Wie auch schon bei der Anpassung mit ausschließlich Normalverteilungen zeigt sich, daß die Anteile, vor allem der feinen Kollektive, gut beschrieben werden. Die Anteile der anderen Kollektive werden hier aber besser beschrieben, da es zu keiner Überschneidung von Kollektiven bei der Anpassung kommt. Jedes Kollektiv kann seinem Wesen nach zugeordnet werden. Dadurch sind auch die Schwankungen der Mittelwerte der einzelnen Kollektive nicht mehr so groß wie bei den vorangegangenen Anpassungen. Vorerst bleibt einzuschätzen, daß die

Anpassung mit logarithmischen Normalverteilungen an das Hauptmaximum die besseren Ergebnisse liefert, da aufgrund der asymmetrischen Verteilung auch Änderungen (das Hauptmaximum repräsentiert vornehmlich das Ausgangsmaterial und wird sukzessive abgebaut) erfasst werden können.

Tabelle 4.11: Mittlere Partikelgrößen der einzelnen Kollektive im Produkt und die Verhältnisse zueinander (Kalkstein 40-50 μm , Drucktopfdurchmesser $D_T=30\text{ mm}$)

Kollektiv (Funktion)	Partikelgröße x_{mitt} in μm	vs. 6	vs. 5	vs. 4	vs. 3	vs. 2
6	60,57	-	-	-	-	-
5	48,11	0,79	-	-	-	-
4	27,92	0,46	0,58	-	-	-
3	13,22	0,22	0,27	0,47	-	-
2	6,81	0,11	0,14	0,24	0,52	-
1	2,47	0,04	0,05	0,09	0,19	0,36

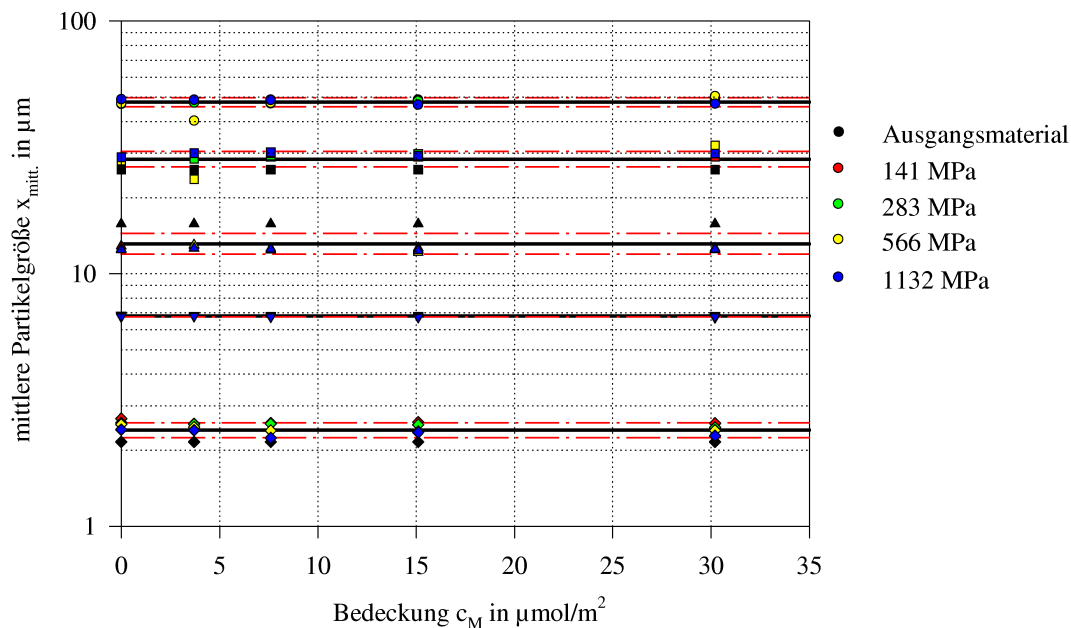


Abbildung 4.56: Mittlere Partikelgrößen der Kollektive in Abhängigkeit von der Zugabe von n-Hexansäure (Drucktopfdurchmesser $D_T=30\text{ mm}$)

In Tabelle 4.11 sind die Verhältnisse der mittleren Partikelgrößen der Kollektive zueinander dargestellt, wobei das Verhältnis der beiden Werte der logarithmischen Normalverteilungen sicherlich keine tiefere Bedeutung hat, da beide Verteilungen das Ausgangsmaterial beschreiben. Ansonsten können im Vergleich zu den in Tabelle 4.6 genannten Werten Rückschlüsse auf das Zerkleinerungsverhalten getroffen werden. Die Verhältnisse können sich aber nur annähern, da die Werte in Tabelle 4.6 den idealen Fall der Anordnung von gleichgroßen Kugeln beschreiben. Festzustellen ist aber, daß es sich um sehr dichte

Packungen handelt und die Lückenvolumina recht klein sind, so daß die doch recht breite Staffellung der Mittelwerte der einzelnen Kollektive zustande kommt.

Da die Vorgehensweise der Anpassung mit Normal- und logarithmischen Normalverteilungen sinnvolle Ergebnisse ergibt, kann die Abhängigkeit von Zusatzstoff und seitlicher Öffnung des Drucktopfes betrachtet werden. Abbildung 4.56 zeigt die mittleren Partikelgrößen der einzelnen Kollektive über der Zusatzstoffmenge für die Versuche im geschlossenen Drucktopf bei n-Hexansäurezugabe. Die Lage der einzelnen Kollektive ist völlig unabhängig von der Zusatzstoffmenge. Lediglich die Lage der Kollektive im Ausgangsmaterial differiert von denen des beanspruchten Materials. Dies ist aber leicht verständlich, wenn man betrachtet, daß das Ausgangsmaterial zwar aus einem Zerkleinerungsprozeß stammt, aber durch das Fraktionieren im Sieb dessen Partikelgrößenverteilung verzerrt wurde.

Abbildung 4.57 zeigt die Anteile der angepaßten Funktionen in Abhängigkeit von der Zugabe an n-Hexansäure für zwei Belastungen (Preßdruck $p = 141$ und 1132 MPa). Hier zeigt sich, daß durch die Zugabe der n-Hexansäure die Zerkleinerung bei kleineren Preßdrücken effektiver ist. Bei der hohen Beanspruchung dagegen ist der Anteil der Funktion 5 (Kollektiv mit Ausgangsmaterial) bei höheren Zugabemengen größer. D.h. wenn die Zerkleinerung wirklich ein Effekt der geometrischen Anordnung der Teilchen ist und diese bis zur Passung in die Lückenvolumina zerkleinert werden, dann kann dieser Prozeß, der auch die Umordnung von Partikeln beinhaltet, durch die n-Hexansäure leichter vonstatten gehen. Allerdings bedeutet diese erleichterte Umordnung auch, daß die Lücken schneller so gefüllt sind, daß ein Energieeintrag nicht mehr so viele Bruchereignisse auslöst.

Tabelle 4.12: Mittlere Partikelgrößen der Kollektive bei der Anpassung mit Normalverteilungen (1-4) und logarithmischen Normalverteilungen (5, 6) in verschiedenen offenen Drucktöpfen (Kalkstein 40-50 μm)

D _T in mm	p in MPa	mitt. Partikelgröße x_{mitt} in μm der Kollektive					
		1	2	3	4	5	6
Ausgangsmaterial		2,16	6,85	15,75	25,84	48,88	60,57
32	163,8	2,57	6,80	12,86	29,28	43,85	-
	294,7	2,32	6,64	13,71	25,44	35,93	-
	548,6	2,51	6,79	13,54	25,72	37,08	-
	1141	2,20	6,62	13,87	24,03	-	-
34	170,0	2,37	6,85	12,97	30,28	51,72	-
	297,8	2,39	6,78	12,80	31,63	51,14	-
	549,6	2,39	6,78	12,62	29,74	49,75	-
	1135	2,44	6,79	12,64	28,80	46,55	-
∞	139,9	2,47	6,88	13,11	33,80	52,55	60,94
	299,5	2,30	6,81	12,78	31,41	52,28	61,21
	543,8	2,25	6,74	13,39	40,53	55,75	61,20
	1133	2,30	6,76	13,03	37,19	54,41	60,45

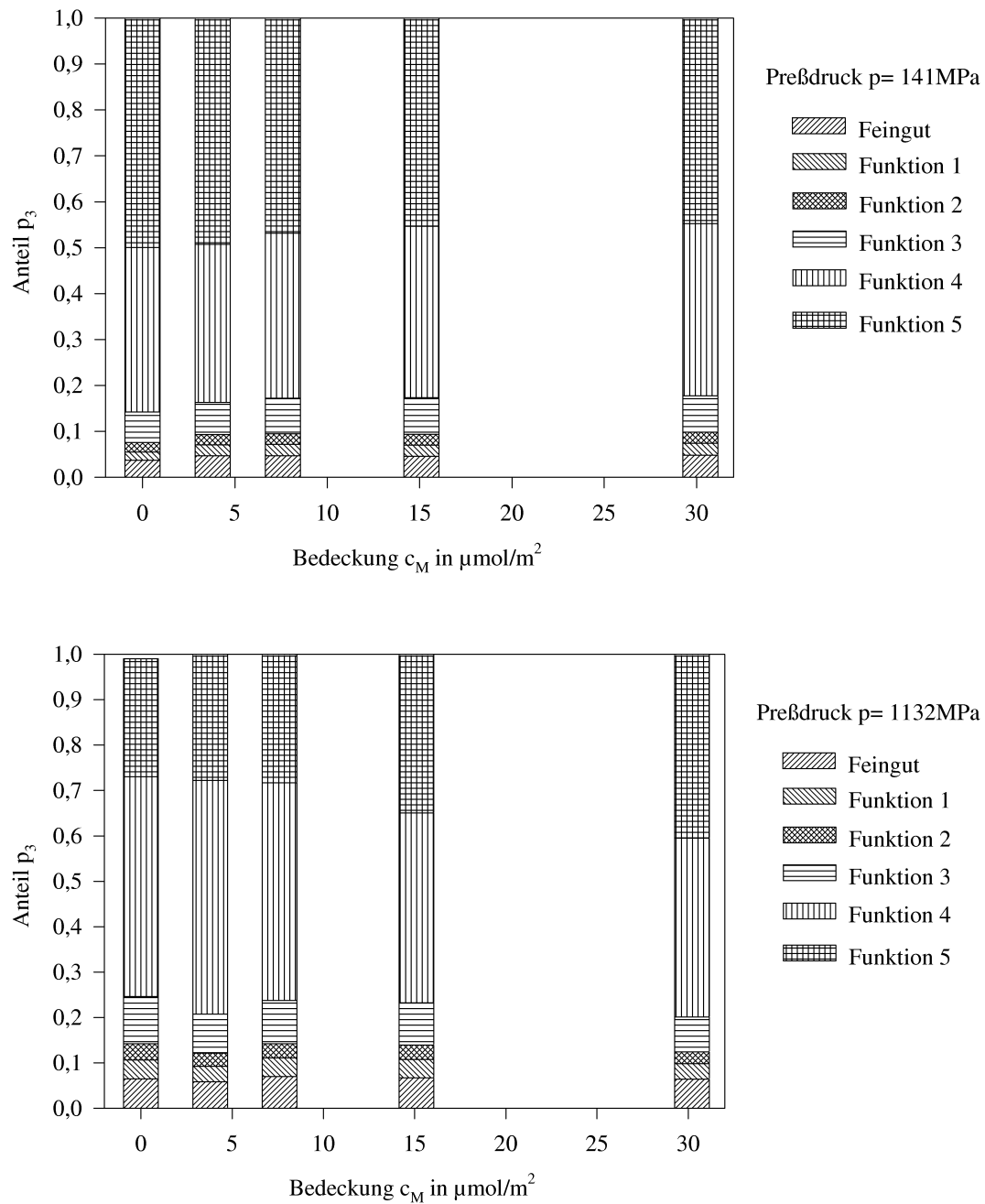


Abbildung 4.57: Anteile der Kollektive in Abhängigkeit von der Zugabe an n-Hexansäure (Kalkstein 40-50 μm ; Drucktopfdurchmesser $D_T = 30 \text{ mm}$)

Wird der Drucktopf seitlich geöffnet, ändert sich das grundsätzliche Aussehen der Produktkurven nicht, d.h. die Anzahl der Teilkollektive, die die Produktkurven beschreibt, bleibt gleich. Zu erkennen ist allerdings, daß sich die Lage der Teilkollektive in Abhängigkeit vom Drucktopfdurchmesser leicht verschiebt. Tabelle 4.12 zeigt die Mittelwerte der Partikelgrößen der angepaßten Teilkollektive für verschieden offene Drucktöpfe (vergl. auch mittlere Partikelgrößen für den geschlossenen Drucktopf $D_T = 30$ mm in Tabelle 4.10). Die hohe Zerkleinerung im Drucktopf $D_T = 32$ mm zeigt sich darin, daß hier die Anzahl der Kollektive, die die gesamte Verteilung beschreiben können beim höchsten Belastungsniveau aus vier angepaßten Funktionen und dem Feingutanteil besteht. Die zwei Funktionen, die dem Ausgangsmaterial zugeordnet wurden, sind vollständig verschwunden. Da die Zerkleinerung im Drucktopf $D_T = 34$ mm nicht so groß ist, existiert im Bereich der größeren Partikelgrößen immer ein Kollektiv welches das Ausgangsmaterial beschreibt. Im seitlich völlig offenen Drucktopf $D_T = \infty$ finden sich dagegen alle Funktionen, auch die, die das Ausgangsmaterial charakterisieren, wieder. Die Zerkleinerung ist zu gering, als daß ein Kollektiv des Ausgangsmaterials vollständig abgebaut werden kann.

Durch eine seitliche Öffnung der Drucktöpfe, und die daraus resultierende radiale Masseverdrängung, verändert sich, bei gleichem Preßdruck, die Energieabsorption und die Zerkleinerung deutlicher als durch die Zugabe eines Zusatzstoffs bei gleichem Drucktopfdurchmesser. Die Betrachtung der Anteile in den Produkten kann sinnvollerweise nur über der Energieabsorption durchgeführt werden. Abbildung 4.58 zeigt die Verläufe der Masseanteile, die zu den wesentlichen Unterschieden zwischen der hohen Zerkleinerung im Drucktopf $D_T = 32$ mm und den anderen Drucktöpfen führen. Werden die Kollektive bei den großen Partikelgrößen des Ausgangsmaterials (Funktionen 5 und 6) entsprechend eines Energieeintrages abgebaut, zeigt sich im Drucktopf $D_T = 32$ mm, daß der Anteil im Kollektiv 4 bei geringerer Belastung erst größer, mit zunehmender Belastung aber wieder kleiner wird. In allen anderen Drucktöpfen ist ein Zuwachs der Anteile im Kollektiv 4 zu erkennen. Die Zerkleinerung im Drucktopf $D_T = 32$ mm erfolgt also auch in einem Kollektiv, in dem sich schon einmal zerkleinertes Material befindet. Bemerkenswert ist dann, daß sich bei den Funktionen für die kleinen Partikelgrößen die Anteile bei der Beanspruchung im Drucktopf $D_T = 32$ mm deutlich erhöhen (Abbildung 4.58, oben). Nur das Feingut zeigt keine so deutliche Erhöhung des Anteils. D.h. die hohe Zerkleinerung ist nicht durch die Erzeugung von Feinstmaterial $x < 0,9 \mu\text{m}$ geprägt, vielmehr durch Bruchstücke, die die Größe des nächst kleineren Kollektivs besitzen.

Ist der Drucktopfdurchmesser größer ($D_T = 34$ mm und ∞), dann fallen mit steigender Energieabsorption die Anteile der Kollektive 5 und 6 weniger ab als im geschlossenen Drucktopf und die Anteile der Kollektive 1, 2, 3 und 4 steigen langsamer. Auch hier zeigt sich, daß je weiter der Drucktopf geöffnet ist, die Zerkleinerung bei gleicher Energieabsorption immer kleiner wird.

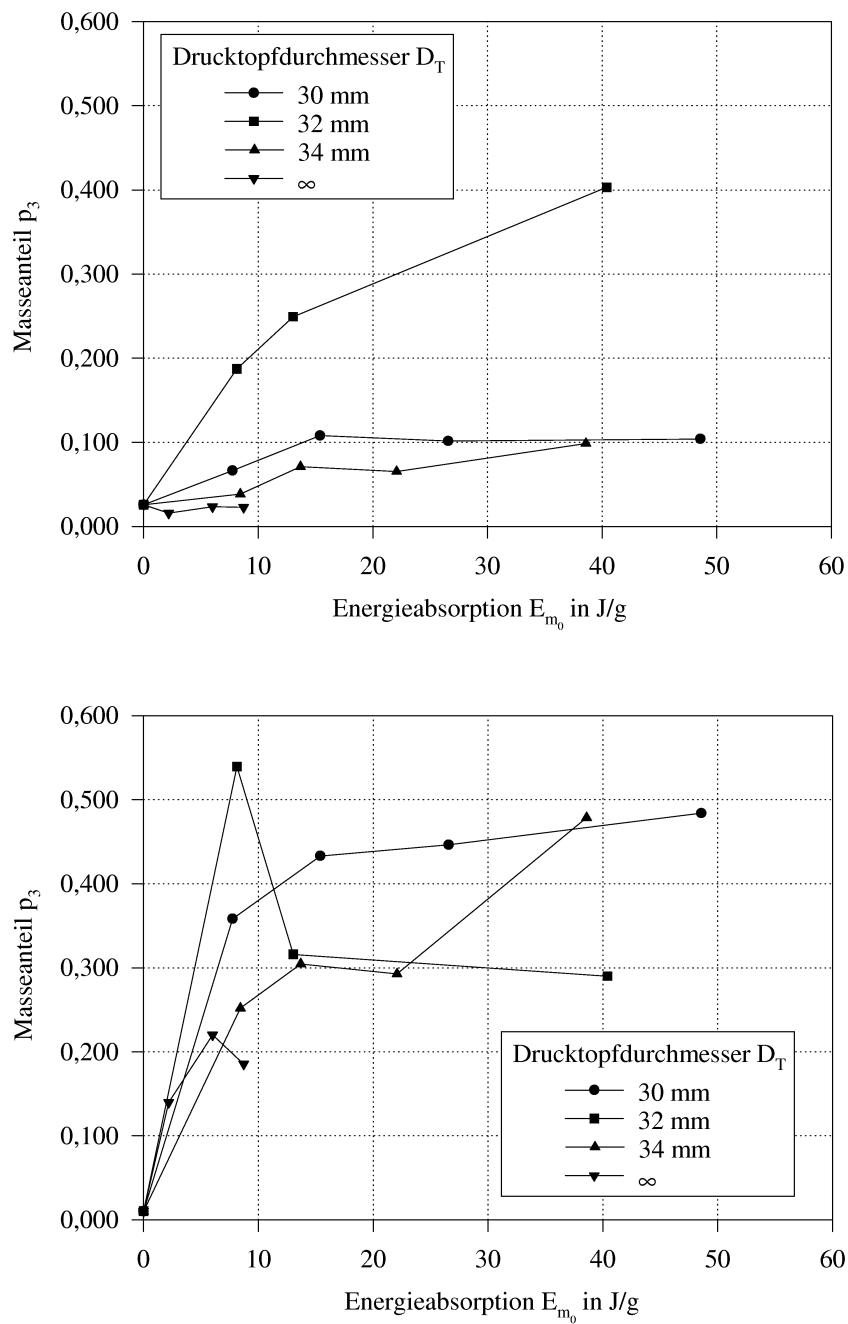


Abbildung 4.58: Anteile der Kollektive 3 (oben) und 4 bei der Beanspruchung in Drucktöpfen mit verschiedener Öffnungsweite (Kalkstein 40-50 μm)

4.6 Agglomeratfestigkeit durch die Beanspruchung

Während der Druckbeanspruchung der Gutbetten erfolgt gleichzeitig eine Verdichtung zu einem kompakten Agglomerat mit einer Größe der Abmessungen des betrachteten Beanspruchungsraums. Für die Charakterisierung der erhaltenen Agglomerate hinsichtlich ihrer Festigkeit in Abhängigkeit des Preßdrucks und des Zusatzstoffs, kann ein Kennwert, wie er in der Pharmaindustrie als Festigkeitskennwert aus dem Bruch hochkant beanspruchter Tabletten erhalten wird, nicht dienen [29]. Die erhaltenen Agglomerate haben bei der Beanspruchung in den seitlich offenen Drucktöpfen keine festen Ränder und die aus dem geschlossenen Drucktopf zerspringen teilweise schon beim herausnehmen durch die Seitenspannungen, die von der Drucktopfwandung ausgehen.

Eine Alternative zur Bewertung der Agglomeratfestigkeit stellt die Härtemessung dar. Durch die Messung der Mikrohärte oder der dynamischen Härte läßt sich nicht nur eine Festigkeit bestimmen, sondern auch eine Verteilung der Festigkeit über den gesamten Querschnitt eines Agglomerats. Die noch vorhandene Oberflächenrauigkeit und die Farbe der Proben macht allerdings eine Mikrohärtmessung kaum möglich, da der Härteeindruck nicht genau zu erkennen ist. Die Härte wurden deshalb dynamisch ermittelt. Dabei wird der Härtewert aus der Eindringkurve (Kraft-Weg-Kurve) des verwendeten Prüfkörpers (Vickerspyramide) errechnet.

An insgesamt 10 vorbereiteten Proben wurden Härteuntersuchungen am Querschnitt durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 4.60, 4.61 und 4.62 dargestellt. Die Härtemessung wurde dabei als ein Raster über dem Querschnitt einer Probe durchgeführt. Eine statistische Absicherung der Ergebnisse konnte nicht gewährleistet werden. So zeigen die Ergebnisse deutliche Schwankungen, die aber auch der inhomogenen Festigkeitsverteilung des Agglomerats zugeordnet werden können. Gleichfalls wurden überhöhte Werte im Randbereich nicht in die Auswertung einbezogen, da sie annähernd die Werte einer Vergleichsmessung der Härte des Einbettmaterials (Epoxidharz) ergaben. Hier steht zu vermuten, daß durch die Porosität der Proben Einbettmaterial infiltriert wurde.

In Abbildung 4.59 sind die über den gesamten Querschnitt gemittelten Härtewerte und ihre Streuung über den jeweiligen Preßdruck aufgetragen. Die Verläufe zeigen jedoch keine eindeutigen Tendenzen. Da keine Proben ohne Zugabe von n-Hexansäure hergestellt werden konnten (Deckeln der Proben [29]), fehlt hier der Vergleich. Die gemessenen Werte unterscheiden sich trotz der unterschiedlichen Zugabe von n-Hexansäure kaum voneinander. Vermutlich werden größere Änderungen nur zu erwarten sein, wenn ohne ein Zusatzstoff agglomeriert wird.

Aussagen über die Inhomogenität der Verdichtung lassen sich nur bedingt treffen. Steigen bei den Bedeckungen $c_M = 3,8$ und $7,6 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ n-Hexansäure die Standardabweichungen der Härte an, würde das bedeuten, daß die stark schwankenden Härtewerte ein inhomogen verdichtetes Agglomerat beschreiben. Bei der Probe mit der Zugabe von $c_M = 60,2 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ wird dagegen die Standardabweichung über dem Preßdruck kleiner. Insgesamt zeigt sich, daß gewisse Aussagen über das Agglomerationsverhalten getroffen werden können. Allerdings sind die ermittelten Werte stark vom Beanspruchungssystem beeinflusst und die bei der Beanspruchung entstehenden seitlichen Spannungen lockern die entstandenen Agglomerate nach der Entlastung wieder auf. Dieser Effekt, das Deckeln, läßt sich auch in den

Entlastungskurven (Kraft-Weg-Kurven der Gutbettbeanspruchung) nachvollziehen. Folgt die Entlastung über einen großen Bereich einer Geraden, so ist bei niedrigen Drücken dann ein sehr starkes Abknicken zu beobachten. Dieses ist auf das Zerbrechen der Agglomerate durch seitliche Kräfte zurückzuführen. Da dieser Effekt aber auch bei der Beanspruchung ohne jegliche seitliche Behinderung auftritt, kann außerdem davon ausgegangen werden, daß allgemein die noch vorhandenen Spannungen im Agglomerat zu dessen Brechen und Auflockern führen können.

Erstaunlich ist, daß die Mittelwerte der Härten über dem Querschnitt, trotz steigender Belastung und zunehmender Verdichtung des Materials, absinken. Dies kann nur bedeuten, daß ein aus der Verdichtung resultierendes Gefüge bei weiterer Beanspruchung durch Umordnungs- und Zerkleinerungsvorgänge seine innere Festigkeit verliert. Somit stehen diese Ergebnisse in Einklang zu den Ergebnissen der Steifigkeit der erhaltenen Agglomerate und auch zu den Erfahrungen bei der Partikelgrößenanalyse, bei der eine Desagglomeration der bei hohem Druck beanspruchten Gutbetten teilweise leichter ist, als bei den mit niedrigem Druck beanspruchten Proben.

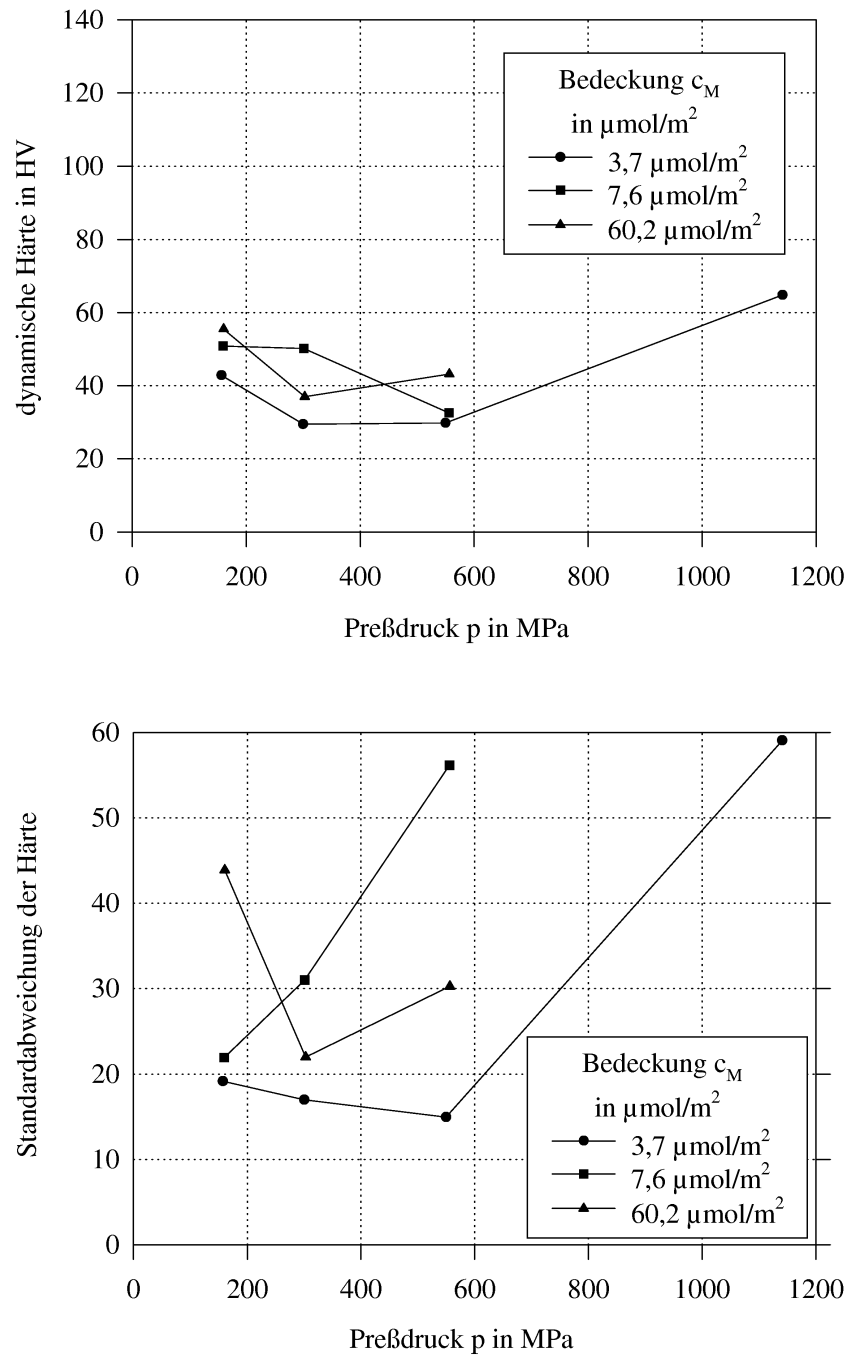


Abbildung 4.59: Gemittelte Härtewerte und ihre Standardabweichungen als Funktion des Preßdruckes

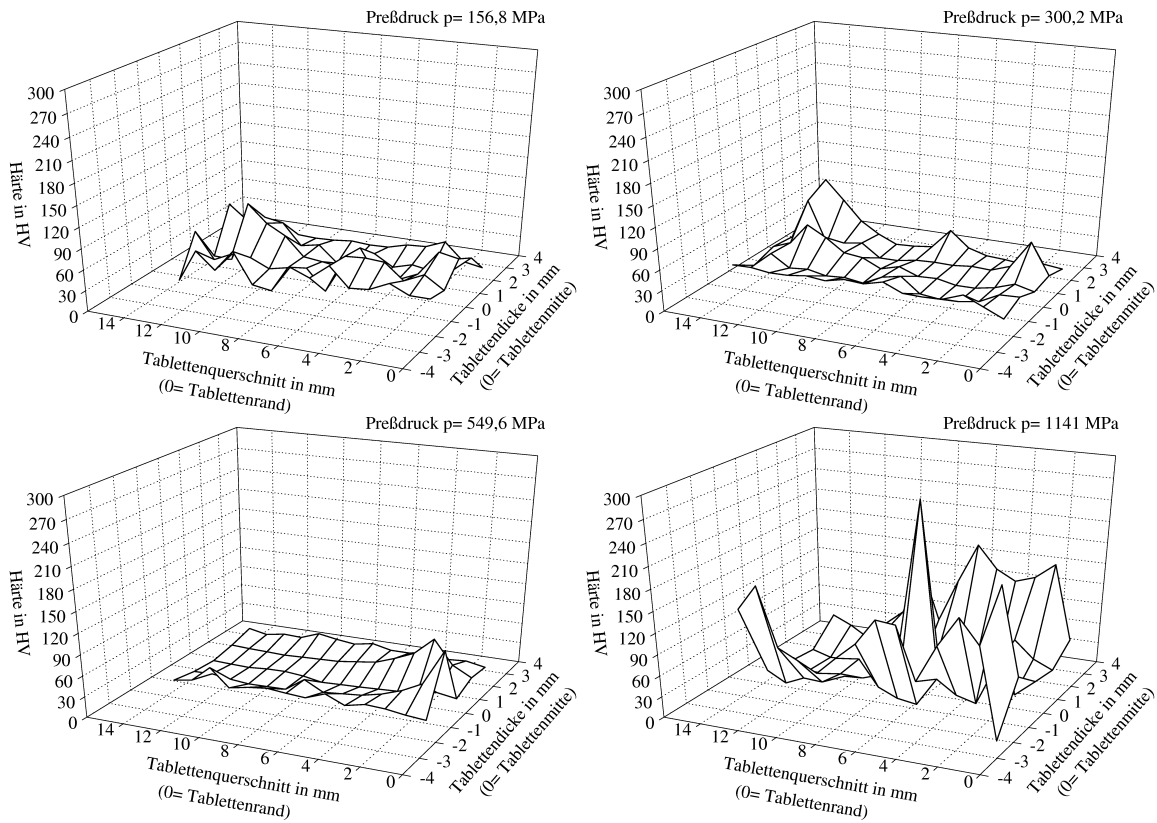


Abbildung 4.60: Härteverteilung über den Querschnitt des agglomerierten Gutbettes (Kalkstein $40\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$; n-Hexansäure $c_M = 3,7\text{ }\mu\text{mol/m}^2$)

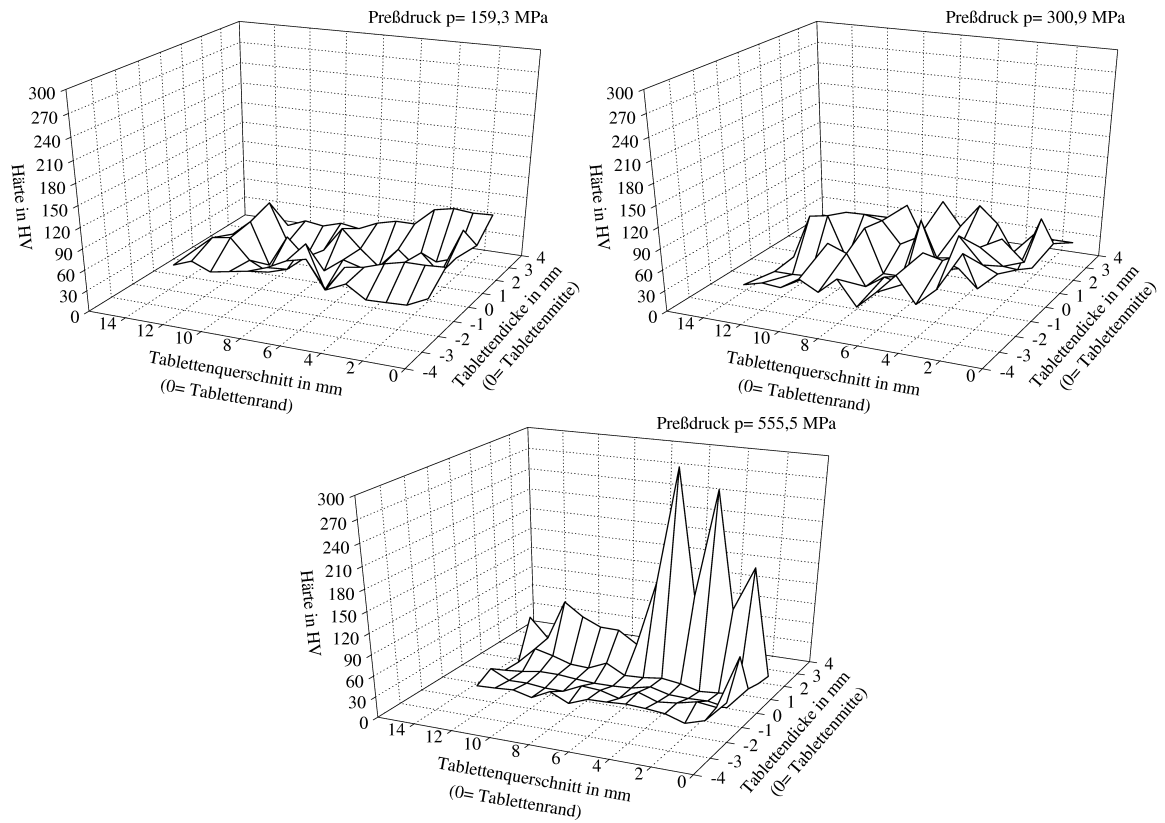


Abbildung 4.61: Härteverteilung über den Querschnitt des agglomerierten Gutbettes (Kalkstein $40\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$; n-Hexansäure $c_M = 7,6\text{ }\mu\text{mol/m}^2$)

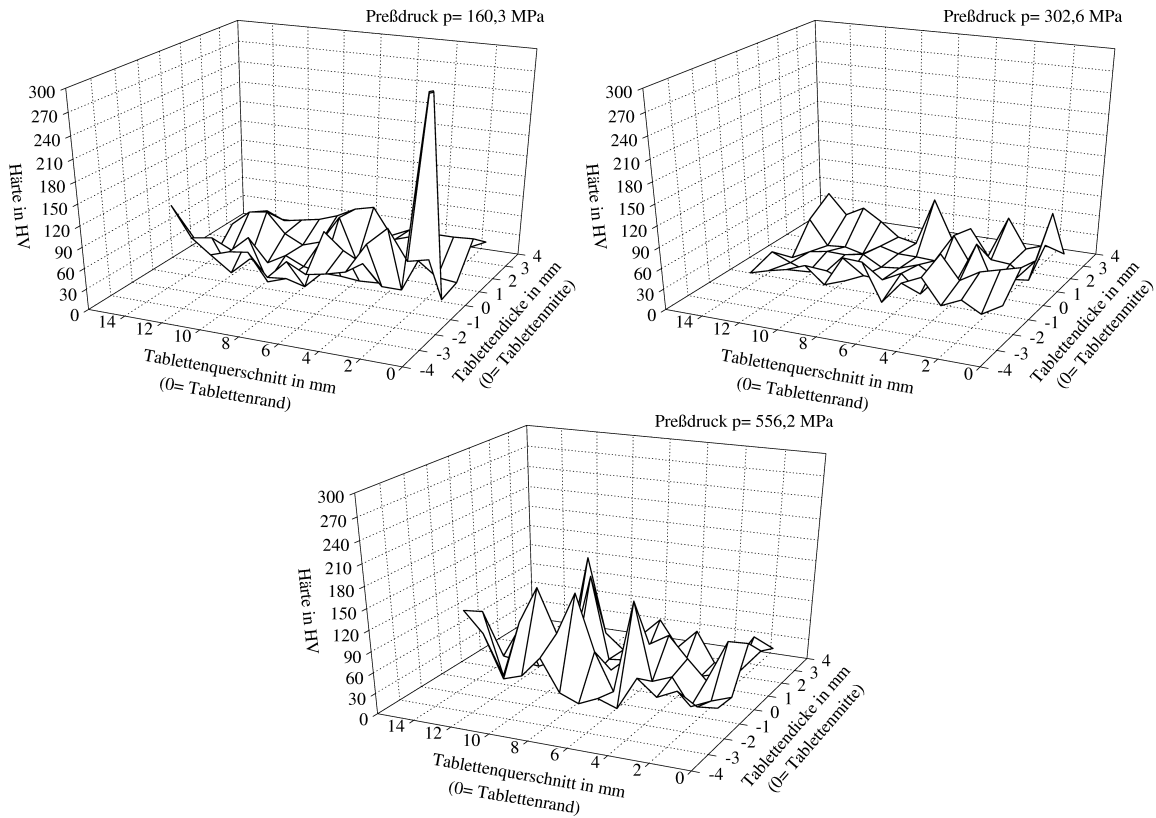


Abbildung 4.62: Härteverteilung über den Querschnitt des agglomerierten Gutbettes (Kalkstein $40\text{-}50\text{ }\mu\text{m}$; n-Hexansäure $c_M= 60,2\text{ }\mu\text{mol}/\text{m}^2$)

Kapitel 5

Diskussion

Im Gegensatz zur Einzelkorndruckzerkleinerung, bei der ein Partikel grundsätzlich eine optimale Krafteinleitung erfährt und der Bruch eine Häufigkeitsverteilung über der eingebrachten Energie ist, ist die Zerkleinerung im Gutbett dadurch gekennzeichnet, daß der Kraftfluß durch das Gutbett nicht alle Teilchen darin so belastet, daß Spannungsüberhöhungen, die zu Brüchen führen, entstehen können. Zusätzlich gewinnen Umordnungs- und Bewegungsvorgänge an Bedeutung, bei denen Teilchen der Belastung ausweichen können. Durch die verschiedenen Vorgänge, die bei der Belastung eines Gutbettes auftreten, entsteht ein komplexer Prozeß, dessen Zerkleinerungsergebnis quantifiziert werden kann, dessen Teilvorgänge aber separiert noch nicht ausreichend erforscht sind.

Anliegen dieser Arbeit ist es deshalb, für die Beanspruchung eines Gutbetts nicht nur den Zusammenhang zwischen dem Energieeintrag und der Zerkleinerung zu betrachten, sondern die Eigenschaftsänderungen, die das Gutbett durch die Beanspruchung erfährt, in die Untersuchungen einzubeziehen. So wird ein Partikelsystem durch die Beanspruchung verdichtet und bei der Verwendung von seitlich offenen Systemen können sich die Partikel durch Bewegung der Beanspruchung entziehen. Somit ist zusätzlich noch ein Massetransport in die Betrachtungen einzubeziehen.

Wurde die Gutbettbeanspruchung schon umfangreich untersucht, liegen zum Einfluß von Mahlhilfsmitteln bei der einmaligen Beanspruchung von Gutbetten kaum Ergebnisse vor. Gleichfalls läßt sich in der Literatur wenig über den Einfluß von Mahlhilfsmitteln direkt auf den Zerkleinerungsprozeß finden. Die Wirkung wird mit der Erleichterung von Umordnungs- und Verdrängungsvorgängen, die direkt von den schüttgutmechanischen Eigenschaften des Gutbettes abhängen, und mit der Verminderung der Agglomeratbildung erklärt, was sich bei mehrmaliger Beanspruchung, z.B. in Kugelmøhlen, Stabmøhlen, aber auch in Wølzmøhlen, durch eine Energieeinsparung bemerkbar macht.

Bei der Beanspruchung eines Gutbettes ergeben sich für die Partikel verschiedene Möglichkeiten auf die Beanspruchung zu reagieren. Diese Möglichkeiten sind:

- Umordnung der Partikel: Aus der Umordnung der Partikel resultiert die Verdichtung des Gutbettes. Dabei werden Poren durch die Ausgangspartikel und bei höherer Belastung dann durch Bruchstücke aufgefüllt. Die Umordnung der Partikel kann man

in Translations- und Rotationsbewegung unterteilen und sie ist eine kurzreichweitige Bewegung, daß heißt, sie findet in der Größenordnung der Abmessung der Partikel statt.

- Verdrängung aus der Beanspruchungszone: Das verdichtete Gutbett weicht der Beanspruchung durch seitliche Bewegung aus. Das Gutbett wird dabei nicht verdichtet. Die integrale Festigkeit des Gutbettes wird dadurch nicht verändert.
- Zerkleinerung: Die Belastung eines Partikels führt zum Bruch, wenn sich das Partikel nicht durch Umordnung oder Verdrängung der Belastung entziehen kann.

Untersuchungen zu diesen Modellvorstellungen wurden an Kalkstein, Quarz und Ballotini (Glaskugeln) durchgeführt. Das Hauptaugenmerk lag bei der Untersuchung des Kalksteins. Die Versuche wurden mit Ausgangsmaterialien in einer engen Fraktion $40\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$ oder in einer breiten Fraktion $<50\text{ }\mu\text{m}$ durchgeführt. Bei diesen Partikelgrößen des Ausgangsmaterials sind die Partikel des Kalksteins und auch des Quarzes Einkristalle [70]. Aus der Literatur bekannte Untersuchungen zur Gutbettbeanspruchung wurden an gröberen Ausgangsmaterialien durchgeführt, deren Partikel polykristalline Struktur aufwiesen.

Als Zusatzstoffe, die als Mahlhilfsmittel bekannt sind, kommen n-Hexansäure und Stearinsäure zum Einsatz. Diese Stoffe hydrophobieren das pulverförmige Ausgangsmaterial und verändern dessen schüttgutmechanischen Eigenschaften. Bekannt ist, daß die Zugabe von n-Hexansäure die Fließfähigkeit β_c , vor allem der breiten Kalksteinfraktion $<50\text{ }\mu\text{m}$ verbessert und den inneren Reibungswinkel φ_i bei beiden eingesetzten Fraktionen verringert [54]. Mit der Änderung dieser schüttgutmechanischen Eigenschaften können vor allem Einflüsse auf das Verdichtungs- und Verdrängungsverhalten während der Beanspruchung des Gutbettes erwartet werden. Der Einsatz der n-Hexansäure basiert dabei auf Untersuchungen von HOFFMANN und BERNHARDT [50] und BERNHARDT und Mitarbeitern [53] zur Zerkleinerung von Kalkstein in einer Wälzmühle, wobei der Zusatzstoff während der Beanspruchung in einer seitlich offenen Konfiguration wesentlich die beanspruchte Gutbetthöhe durch seitliche Verdrängung des Materials, sowie die Agglomerationsneigung beeinflusste. Allerdings sind diese Untersuchungen mit mehrfacher Beanspruchung des Materials, wobei das Gutbett nach jeder einzelnen Beanspruchung aufgelockert wurde, durchgeführt worden, so daß kaum Rückschlüsse für den Einfluß der n-Hexansäure auf einen einzelnen Beanspruchungsvorgang gezogen werden können.

Die Untersuchung dieser Materialsysteme erfolgte in einer langsamen hydraulischen Presse stufenweise bis zu einem Preßdruck von ca. 1132 MPa. Der langsame Kraftanstieg reduziert Effekte während des Beanspruchungsvorganges, wie sie z.B. durch die Luftdurchströmung, die bei der Kompression aus dem Partikelsystem entweicht, entstehen. Bei schneller Beanspruchung hat die Luftströmung dann bei enger werdenden Porenradien schon nicht mehr vernachlässigbare Anteile an der gesamten Energieumsetzung [71], die aber bei der genutzten langsamen Beanspruchungsgeschwindigkeit nicht beachtet werden müssen. Die Beanspruchung erfolgte in einer radialsymmetrischen Anordnung der Geometrie Platte-Platte. Die Abmessungen der Beanspruchungsorgane (z.B. Durchmesser des Druckstempels $D_S = 30\text{ mm}$, konstant für alle Versuche) wurden willkürlich gewählt, da bisher kaum Erfahrungen zur Auslegung solcher Untersuchungsgeometrien

existieren. Forderungen zu den Gutbettabmessungen für die idealisierte Betrachtung von seitlich geschlossenen Gutbetten wurden durch AZIZ und SCHÖNERT [8] erstellt, sind aber unter der Maßgabe, daß hier auch seitlich offene Konfigurationen untersucht werden, nur als Richtlinie zu betrachten. Hinsichtlich des zu erwartenden Materialtransports aus der Beanspruchungszone heraus, sind die Abmessungen in Bezug zu den kleinen zu untersuchenden Ausgangspartikelgrößen recht großzügig, aber ausreichend, da auch bei den seitlich völlig offenen Konfigurationen mit den größten Masseverdrängungen aus der Beanspruchungszone heraus letztendlich ein Gutbett mit den für die idealisierte Betrachtung der Beanspruchung von Gutbetten geforderten Abmessungen entsteht (Abbildung 4.8).

Die Untersuchungen erfolgten teilweise in einer seitlich völlig geschlossenen Konfiguration, bei der Stempel- und Drucktopfdurchmesser gleich sind ($D_S = D_T = 30$ mm, mit kleinem Spalt, damit keine Reibung zwischen Stempel und Topf auftritt und die bei der Beanspruchung komprimierte Luft entweicht, bei dem aber kein Material austreten kann). Da bei der Verdichtung nur ein kleinerer Einfluß einer Änderung der schüttgutmechanischen Eigenschaften durch den Zusatzstoff erwartet wurde, wurde dem Material durch schrittweise Vergrößerung des Drucktopfdurchmessers, also des Muldendurchmessers, bei konstantem Stempeldurchmesser die Möglichkeit gegeben, sich durch seitliche Bewegung der Beanspruchung zu entziehen. Die Anfangsgutbetthöhe wurde für alle durchgeführten Versuche auf $h_0 = 10$ mm festgelegt.

Insgesamt ergaben sich für die Untersuchungen der Zerkleinerung in einem Gutbett folgende variierte Parameter:

- Material: Kalkstein 40-50 μm und <50 μm , Quarz 40-50 μm und Ballotini 40-50 μm
- Zusatzstoff: n-Hexansäure, wenige Versuche mit Stearinsäure und Wasser, alle Versuche mit Kalkstein
- Konfiguration: Drucktopfdurchmesser $D_T = 30, 32, 34, 40, 60$ mm und ∞ bei konstantem Stempeldurchmesser $D_S = 30$ mm; Anfangsgutbetthöhe $h_0 = 10$ mm
- Preßkraft: üblicherweise in den Abstufungen 100, 200, 400 und 800 kN, wenige Versuchsreihen auch mit kleineren Kraftschritten

Bei den Versuchen wurde die Kraft-Weg-Kurve aufgenommen und die Probenmasse bestimmt, die nach der Beanspruchung direkt unter dem Stempel verblieben ist. Zur Charakterisierung des Zerkleinerungsfortschrittes ist die Partikelgrößenverteilung des Ausgangsmaterials und des beanspruchten Materials über Laserbeugung in einer wässrigen Suspension gemessen worden.

Aus den Messungen der Kraft-Weg-Kurven und der im Beanspruchungsraum verbliebenen Probenmasse m_e nach der Beanspruchung wurden dann folgende abgeleitete Größen betrachtet:

- die Energieaufnahme E aus dem Flächeninhalt, den die Hysterese der Belastungs- und Entlastungskurve umschließt und mit Bezug auf eine Referenzmasse die Energieabsorption E_m

- die durch die Beanspruchung verdrängte Masse m_a als Differenz der Probenmasse m_0 vor und m_e nach der Beanspruchung im Beanspruchungsraum direkt unter dem Stempel
- die Verdichtung Θ als auf die Schüttdichte und die Reindichte bezogener Grad des Dichteanstiegs des Materials durch die Beanspruchung
- die Steifigkeit C des entstandenen Preßformkörpers aus der Entlastungs- oder Rückdehnungskurve als Kennzeichen für den Widerstand gegen eine weitere Beanspruchung

Die Messung der Partikelgröße ergibt:

- die massebezogene Partikelgrößenverteilung $Q_3(x)$ und deren Anteilverteilung $p_3(x)$
- die spezifische Oberfläche S_m , aus der der Zuwachs der spezifischen Oberfläche ΔS_m gegenüber dem Ausgangsmaterial berechnet wird

Die Größen Energieabsorption E_m und spezifische Oberfläche ΔS_m aus der Partikelgrößenverteilung des beanspruchten Materials besitzen den Bezug auf eine Referenzmasse. Dadurch ergibt sich bei der Beanspruchung in den seitlich offenen Drucktöpfen, die durch einen Massetransport aus der Beanspruchungszone heraus gekennzeichnet sind, einerseits die Möglichkeit die Größen auf die Anfangsmasse m_0 direkt unter dem Stempel zu beziehen, oder andererseits die Masse des Probenmaterials m_e zu betrachten, die sich nach der Beanspruchung in der Beanspruchungszone befindet [42]. Einheitlich wurde bei den Untersuchungen der Bezug auf die Masse m_0 vor der Beanspruchung gewählt, die eine Betrachtung des gesamten Prozesses, einschließlich der stattfindenden Masseverdrängung, erlaubt.

Die Energieabsorption zeigt einen linearen Anstieg über dem Preßdruck für alle ohne Zusatz untersuchten Materialien, Kalkstein beider Fraktionen (40-50 μm und $<50 \mu\text{m}$), sowohl auch der Materialien Quarz und Ballotini in der Fraktion 40-50 μm . Dies gilt für den geschlossenen Drucktopf, wie auch für die seitlich offenen Konfigurationen. Die Größe der Energieabsorption wird hierbei von der seitlichen Öffnung des Drucktopfs bestimmt, die bewirkt, daß sich ein Teil der Probemasse der Beanspruchung entziehen kann. Dieser Materialtransport seitlich aus der Beanspruchungszone heraus erfolgt schon bei niedrigen Kräften und ist beim ersten untersuchten Kraftniveau praktisch schon abgeschlossen. Die im Beanspruchungsraum verbliebene Masse bestimmt nun maßgeblich, wieviel Energie bei höheren Kräften absorbiert werden kann. Da hier der Massetransport vergleichsweise kleine Anteile an der Energieabsorption hat, wird die Größe der Energieabsorption vom Verhältnis der Anfangsmasse m_0 und der nach der Beanspruchung im Beanspruchungsraum verbliebenen Masse m_e bestimmt.

Das konsequent lineare Ansteigen der Energieabsorption über dem Preßdruck in allen verwendeten Konfigurationen, wie auch bei der Zugabe von n-Hexansäure bis zu einer Bedeckung $c_M = 88,9 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ wurde in dieser Deutlichkeit nicht erwartet. Es zeigt aber, daß vor allem im geschlossenen Drucktopf $D_T = 30 \text{ mm}$ trotz des hohen Preßdrucks und

der daraus resultierenden Verdichtung noch genügend Platz für Gleit-, Umordnungs- und Bruchvorgänge ist, so daß ein so komprimiertes Gutbett für diese Vorgänge noch Energie aufnehmen kann. Erst bei Zugabe höherer Mengen $c_M > 88,9 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ n-Hexansäure wird im geschlossenen Drucktopf ein hochverdichtetes Gutbett erzeugt (Kalkstein $< 50 \mu\text{m}$ mit Verdichtungen $\Theta > 0,95$), wodurch ein grundsätzlich verändertes Verhalten in der Energieabsorption entsteht. Dann hat die Energieabsorption einen degressiven Verlauf über dem Preßdruck. Die seitlich offenen Drucktöpfe bieten dem Gutbett grundsätzlich noch die Möglichkeit, durch Massetransport- und Umordnungsvorgänge auf die Beanspruchung zu reagieren, so daß, wenn genügend Masse im Beanspruchungsraum vorhanden ist, ein progressives Ansteigen der Energieabsorption bei einer Erhöhung des Preßdrucks erwartet werden kann. Die Versuche mit n-Hexansäure $c_M > 88,9 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ im Drucktopf $D_T = 32 \text{ mm}$ beweisen, daß eine Zerstörung des Preßgefüges und daraus resultierende Umordnungsprozesse der Partikel die Energieabsorption erhöhen.

Die Literatur [10, 71] zeigt, daß sich ein wie hier dargestellter linearer Verlauf der Energieabsorption nur bei einer langsamen Beanspruchung ergibt. Bei Steigerung der Beanspruchungsgeschwindigkeit bestimmt die Luft, die während der Kompression aus dem Gutbett entweichen muß, maßgeblich den Verlauf der Energieabsorption und für geschlossene Drucktöpfe ist schon bei geringeren Preßdrücken ein degressives Abweichen vom geraden Verlauf festzustellen.

Zusammenfassend kann also für die Energieabsorption der untersuchten Gutbetten festgestellt werden:

- die Energieabsorption steigt im untersuchten Bereich linear über dem Preßdruck an
- die Größe des Anstiegs wird vom Verhältnis von Ausgangsmasse zur verdrängten Masse bestimmt
- Abweichungen vom linearen Verlauf der Energieabsorption werden bei hohen Zugabemengen n-Hexansäure $c_M = 88,9 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ entweder durch Erreichen einer hohen Verdichtung $\Theta > 0,96$ im geschlossenen Drucktopf oder durch hohe Masseverdrängung im seitlich offenen Drucktopf $D_T = 32 \text{ mm}$ festgestellt

Bekannt ist, daß der Verlauf der Energieabsorption den Koordinatenursprung erfassen muß. Die Beschreibung der erhaltenen Energieabsorption mit Geraden liefert aber von Null verschiedene positive Ordinatendurchgänge. Für eine analytische Beschreibung der Energieaufnahme nutzte HANISCH [18] einen Potenzansatz:

$$E = E_0 \cdot p^n$$

MÜLLER [10] verwendete nicht näher bezeichnete Ausgleichsfunktionen zur Beschreibung dieser Abhängigkeit. In beiden Fällen ist der Verlauf durch den Koordinatenursprung realisiert worden.

Betrachtet man die Beanspruchung, vor allem die Verdichtung, als einen mehrstufigen Prozeß, ergeben sich signifikante Eigenschaftsänderungen des Partikelsystems. Ist bei geringer Verdichtung noch die Partikelbeweglichkeit maßgeblich für den Massetransport und

die Umordnungsvorgänge verantwortlich, reagiert bei höherer Belastung und der damit einhergehenden steigenden Verdichtung das Gutbett immer mehr wie ein fester Körper. Das niedrigste untersuchte Preßdruckniveau lag üblicherweise bei 141 MPa und bei diesem Niveau ist der Massetransportprozeß, wie auch der erste Teilvorgang des Verdichtungsprozesses im geschlossenen Drucktopf, abgeschlossen (siehe Abschnitte 4.1.2 und 4.4.2). Das Gutbett verhält sich nicht mehr wie ein Schüttgut, sondern wie ein fester Körper und ein linearer Verlauf der Energieabsorption bei weiterer Beanspruchung ist verständlich. Der Bereich bis zum niedrigsten untersuchten Druckniveau beinhaltet die bei der Masseverdrängung und der Umordnung durch Partikelbewegung im ersten Bereich der Verdichtung aufgenommene Energie. So betrachtet, beschreibt der Ordinatendurchgang bei einer Geradenanpassung den durch diese Vorgänge umgesetzten Anteil an der Energieabsorption.

Diese Interpretation kann durch die Abhängigkeit der erhaltenen Ordinatendurchgänge von der Zugabe von n-Hexansäure gestützt werden (Abbildung 4.12 unten). Mit zunehmender Zugabemenge werden die Ordinatendurchgänge kleiner. Dies spricht dafür, daß die Umordnungsprozesse durch die n-Hexansäure erleichtert werden, da auch der innere Reibungswinkel φ_i (Abbildung 3.7) durch den Zusatzstoff verringert wird.

Analoge Betrachtungen können auch für den Verlauf der Energieabsorption für Kalkstein $< 50 \mu\text{m}$ mit hoher Zugabemenge n-Hexansäure ($c_M = 111,1 \mu\text{mol}/\text{m}^2$) angestellt werden. Im Drucktopf $D_T = 32 \text{ mm}$ wird bei hohen Pressungen $p > 300 \text{ MPa}$ noch einmal Masse aus dem Beanspruchungsraum ausgetragen, nachdem bis zu dieser Beanspruchung der anfängliche Massetransport abgeschlossen ist und sich ein festes Agglomerat gebildet hat. Im Verlauf der Energieabsorption über dem Preßdruck entsteht dadurch eine s-förmige Kurve. Letztlich können hier vier Bereiche unterschieden werden:

- Energieabsorption bei niedrigem Preßdruck, die durch den anfänglichen Massetransport aus dem Beanspruchungsraum heraus geprägt ist
- Energieabsorption eines festen Agglomerats, dessen Anstieg durch die im Beanspruchungsraum verbliebene Masse bestimmt wird
- ein erneut einsetzender Massetransport aus der Beanspruchungszone führt zu einem starken Ansteigen der Energieabsorption
- der Massetransport ist vollständig abgeschlossen und ein festes Agglomerat mit der im Beanspruchungsraum verbliebenen Masse absorbiert die Energie

Für die Beanspruchung der festen Agglomerate ist der Verlauf der Energieabsorption linear über dem Preßdruck. Der Anstieg wird dabei von der im Beanspruchungsraum verbliebenen Masse bestimmt. Extrapoliert man die angepaßten Geraden auf die Ordinate, kann aus der Differenz die durch den Massetransport zusätzlich absorbierte Energie bestimmt werden. Abbildung 5.1 zeigt die Anpassungen und die daraus resultierenden Ordinatendurchgänge für den in Abbildung 4.17 unten dargestellten Versuch. Die durch den Massetransport im ersten Abschnitt absorbierte Energie beträgt $E_{m_0,1} = 1,38 \text{ J/g}$ und die durch den Massetransport bei hohen Pressungen zusätzlich absorbierte Energie $E_{m_0,2} = 108,37 \text{ J/g}$. Der Anstieg der Energieabsorption für die Bereiche eines linearen

Verlaufs durch die Beanspruchung eines festen Agglomerats sinkt durch die geringere im Beanspruchungsraum verbliebene Masse m_e .

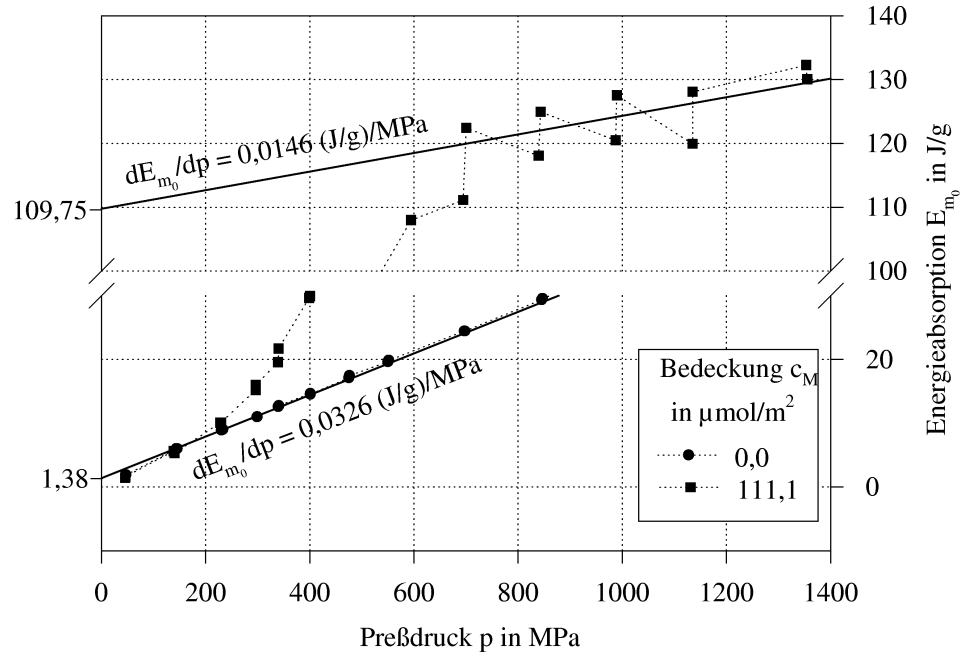


Abbildung 5.1: Zusätzlich absorbierte Energie durch den Massetransport bei hohem Preßdruck bei Kalkstein $<50 \mu\text{m}$ mit n-Hexansäure (vgl. auch Abbildung 4.17 unten)

Der durch die Beanspruchung erreichte Oberflächenzuwachs steigt degressiv über der Energieabsorption an. Es zeigt sich aber auch hier, daß der Oberflächenzuwachs in den verschiedenen Drucktöpfen deutlich von der im Beanspruchungsraum verbliebenen Masse beeinflusst wird. So ergibt sich ein deutlich geringerer Oberflächenzuwachs je größer der Drucktopfdurchmesser ist. Diese Ergebnisse scheinen konträr zu den Ergebnissen von HANISCH [18, 72], können aber durch die unterschiedlichen benutzten Massebezüge erklärt werden. Die eigenen Untersuchungen beziehen sich auf die Ausgangsmasse vor der Beanspruchung. Der radiale Massetransport verbraucht, bis auf die Untersuchungen mit n-Hexansäure $c_M > 88,9 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, nur einen kleinen Energiebetrag. Da er bei niedrigen Drücken stattfindet, trägt er auch kaum zur Zerkleinerung bei und der Oberflächenzuwachs wird hier wiederum vom Verhältnis der Anfangsmasse m_0 und der im Beanspruchungsraum verbliebenen Masse m_e bestimmt. Betrachtungen zu den möglichen Bezugsmassen m_0 oder m_e zeigen, daß bei Bezug auf die nach der Belastung im Beanspruchungsraum verbliebene Masse m_e für die Energieabsorption und auch für den Oberflächenzuwachs ein den Untersuchungen im geschlossenen Drucktopf mit $m_0 = m_e$ vergleichbares Niveau erreicht wird [42]. Der Bezug auf eine Masse im Beanspruchungsraum bei den Untersuchungen von HANISCH entspricht eher der hier definierten Masse m_e .

Geringe Mengen n-Hexansäure $c_M < 88,9 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ haben auf den Oberflächenzuwachs nur insofern Einfluß, daß sie die Endmasse m_e bestimmen. Bei Bezug auf die Anfangsmasse m_0 besitzt der Drucktopfdurchmesser den größeren Einfluß. Erst bei höheren Zugabemengen $c_M > 88,9 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ wird im Drucktopf $D_T = 32 \text{ mm}$ bei hohen Preßdrücken $\sim 300 \text{ MPa}$

ein großer radialer Massetransport erreicht, bei dem dann auch eine deutlich höhere Zerkleinerung zu verzeichnen ist. Die Verläufe des Oberflächenzuwachses gleichen sich aber, trotz steigender Zugabe n-Hexansäure, einer einzelnen Exponentialfunktion an und der Oberflächenzuwachs ist nur noch von der durch den großen Massetransport bestimmten Energieabsorption abhängig.

Für den Zuwachs der spezifischen Oberfläche durch die Beanspruchung kann also festgestellt werden:

- der Oberflächenzuwachs ist degressiv steigend über der Energieabsorption
- die Größe des Oberflächenzuwachses wird ebenfalls vom Verhältnis von Ausgangsmasse zu verdrängter Masse bestimmt
- signifikante Steigerungen des Oberflächenzuwachses treten bei hohen Kräften auf, wenn gleichzeitig eine große Masseverdrängung durch n-Hexansäure $c_M > 88,9 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ im Drucktopf $D_T = 32 \text{ mm}$ stattfindet

Ein zentrales Anliegen dieser Arbeit ist es, neben den Untersuchungen zum Einfluß eines Zusatzstoffs auf die einmalige Beanspruchung eines Gutbetts, eine energieunabhängige Größe zu finden, an die das Zerkleinerungsergebnis gebunden ist. Aus der Überlegung heraus, daß eine Zerkleinerung bei einer bestimmten geometrischen Anordnung der Partikel erfolgt, also die Krafteinleitung auf ein Partikel von der Anzahl und Anordnung der umliegenden Partikel (Koordination) bestimmt wird, sollte es möglich sein, die Zerkleinerung an die Verdichtung zu knüpfen. Dabei zeigte sich, daß die zu bestimmende Verdichtung (Gleichung 2.1):

$$\Theta = \frac{\rho - \rho_0}{\rho_{rein} - \rho_0}$$

mit ρ_0 der Anfangsdichte des Gutbetts, ρ_{rein} der Reindichte des Versuchsmaterials und $\rho = \frac{4m_e}{\pi(D_S)^2 h_{kor}}$ der Dichte des Gutbetts nach der Beanspruchung, stark von der exakten Bestimmung der nach der Beanspruchung im Beanspruchungsraum verbliebenen Masse m_e abhängt. Die ermittelten Ergebnisse unterliegen somit Unsicherheiten und deshalb wurde zusätzlich die Betrachtung einer Steifigkeit C des entstandenen Agglomerats in die Untersuchungen einbezogen. Die Steifigkeit C beschreibt dabei den Widerstand gegen eine Beanspruchung und wird als Anstieg des geraden Teils der Rückdehnungskurve ermittelt (Gleichung 4.5):

$$p = C \varepsilon$$

wobei p der Preßdruck, C die Steifigkeit und ε die relative Rückdehnung (Gleichung 4.6) sind. Der Vorteil der Betrachtung der Steifigkeit besteht in der Unabhängigkeit von einer zu messenden Endmasse unter dem Stempel nach der Beanspruchung. Es wurde angenommen, daß die Steifigkeit in direktem Zusammenhang mit der Verdichtung steht. Es zeigte sich allerdings, daß sich die Verdichtung gerade bei höheren Pressungen zwar vergrößert, aber das Agglomerat nicht in gleichem Maß den Widerstand gegen eine Beanspruchung steigern muß, da ein während des Beanspruchungsvorgangs aufgebautes Gefüge eines Agglomerats mit einer bestimmten Steifigkeit bei weiterer Belastung auch wieder zerstört

und wieder aufgebaut werden kann. Trotzdem stehen für die meisten Untersuchungen Verdichtung und Steifigkeit in einem linearen Zusammenhang, so daß zur Charakterisierung des beanspruchten Gutbetts somit zwei Größen zur Verfügung stehen.

Der Zuwachs der spezifischen Oberfläche wächst linear zur steigenden Verdichtung. Dabei ist der Anstieg und die Lage der Gerade des Oberflächenzuwachses vom Drucktopf und der Zusatzstoffmenge n-Hexansäure abhängig. Für die Kalksteinfraktion 40-50 μm läßt sich allerdings für die verschiedenen Drucktöpfe erkennen, daß eine n-Hexansäurezugabe keinen Einfluß auf das Zerkleinerungsergebnis hat und die Zerkleinerung unabhängig von der n-Hexansäure in einer Geraden über der Verdichtung zusammenfällt. Im Drucktopf $D_T = 32$ mm entsteht durch die Zugabe von n-Hexansäure eine Geradenschar, wobei sich der Anstieg der Geraden kaum ändert, sie aber mit steigender Zugabe erst zu kleineren und dann wieder zu größeren Oberflächenzuwächsen verschoben werden. Allerdings besteht im Drucktopf $D_T = 32$ mm die größte Interaktion zwischen der Verdichtung und dem radialen Masseaustrag. Bei den seitlich weiter geöffneten Drucktöpfen erfolgt der Masseaustrag schon bei niedrigen Kräften und ist bei der hohen Beanspruchung des Gutbetts praktisch abgeschlossen, so daß dieses nur noch verdichtet wird. Dann zeigt sich, daß die Zerkleinerung nur von der erreichten Verdichtung abhängt. Bei den Untersuchungen mit Kalkstein < 50 μm und hohen Zugabemengen n-Hexansäure macht sich der Einfluß des Zusatzes grundsätzlich dadurch bemerkbar, daß eine Geradenschar entsteht.

Schwieriger ist eine Bewertung des Oberflächenzuwachses über der Steifigkeit, da die Steifigkeit bei größerer Belastung abfällt und somit auch kein Kennzeichen für eine steigende Belastung darstellt. Möglich ist aber eine Darstellung des Oberflächenzuwachses im geschlossenen Drucktopf und es zeigt sich, daß auch bei den hohen Zugabemengen $c_M > 88,9$ $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ n-Hexansäure zum Kalkstein < 50 μm alle Ergebnisse in einer Geraden zusammenfallen. Für die enge Kalksteinfraktion zeigt sich beim Auftrag des Oberflächenzuwachses über der Steifigkeit, daß für alle seitlich offenen Drucktöpfe und Zusatzstoffmengen die Ergebnisse in einer Geraden zusammenfallen. Lediglich bei den Versuchen im geschlossenen Drucktopf ergibt sich eine Kurvenschar.

Letztenendes kann also allgemein festgestellt werden:

- Verdichtung und Steifigkeit stehen für kleinere Pressungen in direktem Zusammenhang
- der Oberflächenzuwachs steigt linear über der Verdichtung an (oder auch über der Steifigkeit für den im vorangestellten Punkt dargestellten Fall)

Unklarheit besteht bei der Beanspruchung der seitlich offenen Gutbetten über die entstehende Dichteverteilung im Beanspruchungsraum. Untersuchungen zur Beanspruchung eines Gutbetts in einer halbgeschnittenen Geometrie des Drucktopfs $D_T = 40$ mm mit vorgesetzter Glasscheibe zeigen das Massetransport- und Verdichtungsverhalten eines Gutbetts bis zu einem Preßdruck von $p = 138$ MPa (Abbildung 5.2 oben) [59]. Es erfolgt dabei die Beanspruchung von Gutbetten, die horizontale oder vertikale Schichten unterschiedlich gefärbten Ausgangsmaterials besitzen. Durch die Überlagerung der mit einer CCD-Kamera aufgenommenen Beanspruchungsvorgänge läßt sich ein Raster erstellen und

aus der Verschiebung und Deformation die bei der Beanspruchung erreichte Dichte des Materials in einem Element ermitteln (Tabelle 5.1).

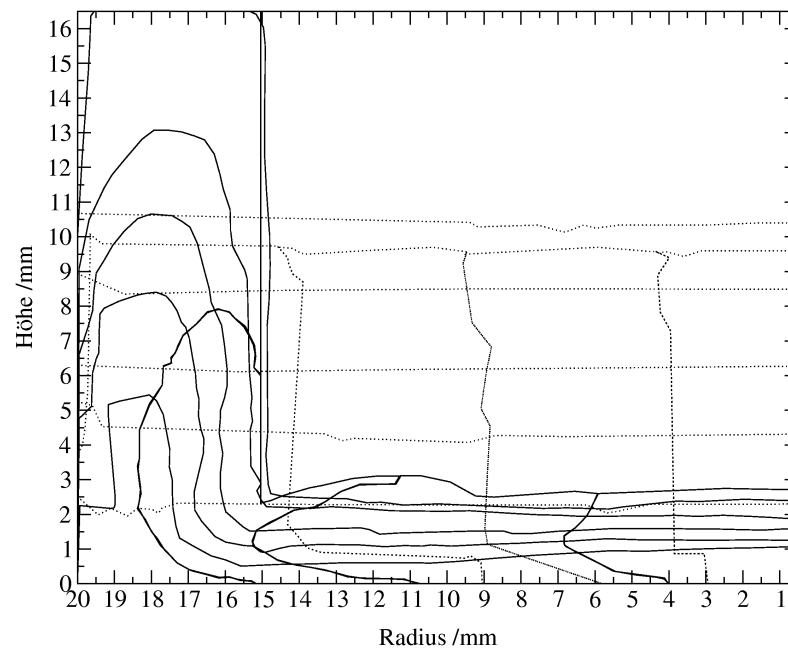
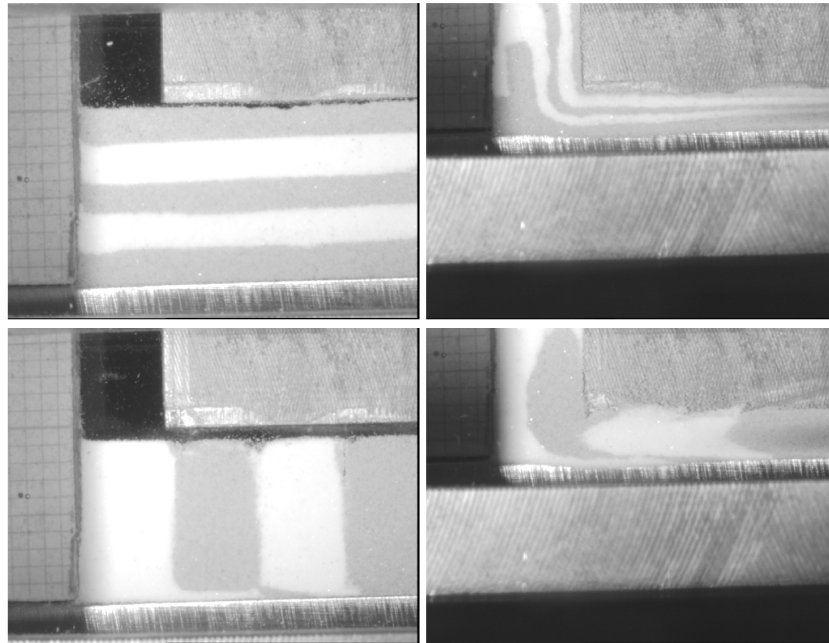


Abbildung 5.2: Beobachtung des Beanspruchungsprozesses mit einer CCD-Kamera in einer halbgeschnittenen Konfiguration des Drucktopfes (oben: Anfangszustand und Endzustand bei einer Beanspruchung mit $p = 138$ MPa) und Raster aus der Überlagerung der Versuche mit vertikaler und horizontaler Schichtung (unten)

Die Untersuchungen zeigen, daß die Dichte vom Mittelpunkt der Beanspruchungszone radial zum Rand hin linear abnimmt. Dies erklärt auch, warum sich die Oberflächenzuwächse bei den Untersuchungen in den seitlich offenen Drucktöpfen linear zur berechneten integralen Verdichtung verhalten.

Tabelle 5.1: Dichten für die im Raster 4×5 (Abbildung 5.2 unten) beanspruchten Elemente (teilweise sind zwei Elemente für die Dichteberechnung zusammengefaßt worden)

Schüttdichte in den Elementen nach der Beanspruchung			
	1,8	2,0	2,3
	1,7	1,9	2,7
	1,5	2,1	2,1

Die dargestellten Untersuchungen zeigen, daß eine Bewertung des Verdichtungs Zustands ein probates Werkzeug zur Charakterisierung der Zerkleinerung werden kann, wenn die Zerkleinerung ausschließlich durch eine Druckbeanspruchung eines Gutbetts erfolgt. Finden gleichzeitig, vor allem bei höherem Druck, Massetransportvorgänge statt, die zu einer Zerkleinerung vornehmlich durch Schervorgänge führen, bringt eine solche Bewertung keine eindeutigen Ergebnisse. Trotzdem sind die hier dargestellten Untersuchungen als ein Ansatz zu betrachten, der durch genauere Verdichtungsuntersuchungen weiter spezifiziert werden kann.

Unmittelbar zur Betrachtung der Verdichtung stellt sich die Frage nach dem Verdichtungsverlauf. Da die aus der Endmasse m_e berechnete Verdichtung lediglich vier Meßpunkte in Abhängigkeit der Beanspruchung liefert, wurde versucht, den in der Literatur [34, 35, 36, 37] als mehrstufigen Prozeß beschriebenen Verdichtungsverlauf aus den Kraft-Weg-Kurven zu extrahieren. Für die Untersuchungen im geschlossenen Drucktopf, bei denen keine Masseverdrängung seitlich aus der Beanspruchungszone heraus betrachtet werden muß, konnten mit einem mehrgliedrigen Verdichtungsmodell, basierend auf dem Verdichtungsmodell von COOPER und EATON [38] (Gleichung 2.3), die einzelnen Prozesse während der Verdichtung dargestellt werden. Es ergab sich ein dreistufiger Prozeß, bei dem ein Anteil die Verdichtung bei kleinen Preßdrücken beschreibt und kaum Einfluß auf die Zerkleinerung haben dürfte. Dieser Anteil wird seinerseits, durch die noch vorhandene Beweglichkeit der Partikel, stark von der Zugabe der n-Hexansäure beeinflusst. Die zweite Prozeßstufe prägt die Verdichtung in einem Druckbereich, in dem auch der größte Anstieg des Oberflächenzuwachses ermittelt wurde, während der dritte Bereich sich auf die noch verbleibenden Verdichtungsmöglichkeiten des Partikelsystems bezieht und die Verdichtung hier durch die Um- und Einordnung des zerkleinerten Materials geprägt wird. Die Frage, wie sich die Teilprozesse durch eine seitliche Öffnung des Drucktopfs und den damit verbundenen Massetransport aus der Beanspruchungszone heraus verhalten, konnte nicht geklärt werden.

Bei der Betrachtung der Masseanteilkurven der Produkte zeigte sich, daß sich das gebrochene Material bevorzugt bei bestimmten Partikelgrößen ansammelt. Dieses auch schon

aus der Literatur [18, 25, 26, 27, 28, 61, 62] bekannte Phänomen wird dazu genutzt, Änderungen im Bruchverhalten der Partikel bei der Gutbettbeanspruchung in einem geschlossenen Drucktopf und in Konfigurationen mit unterschiedlicher seitlicher Öffnung, sowie den Einfluß des Zusatzstoffs n-Hexansäure zu untersuchen.

Die Beschreibung der Kurven der Bruchstücke als eine Überlagerung verschiedener logarithmischer Normalverteilungen mit oberer Grenze [18] konnte dabei nicht auf die eigenen Untersuchungen übertragen werden. Gründe hierfür können die Unterschiede bei den durchgeführten Untersuchungen sein:

- die gesamte Partikelgrößenverteilung der Produkte wird betrachtet und eine Trennung des nach der Beanspruchung noch vorhandenen Ausgangsmaterials vom gebrochenen Material zur Bestimmung des Bruchanteils und der Bruchfunktion wurde nicht durchgeführt
- das feinkörnige Material, wie auch die Nutzung der Laserbeugung zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung machen eine Beschreibung über Verteilungsfunktionen mit oberer Grenze fraglich
- es werden die Masseanteile, nicht die Dichteverteilung betrachtet

Die Anpassungen der Produktkurven mit ausschließlich logarithmischen Normalverteilungen ohne obere Grenze ließen keine schlüssige Bewertung der Lage und Anteile der damit angeglichenen Teilkollektive, vor allem der des gebrochenen Materials, zu. Daraufhin wurde nach der Ursache für die Ansammlung des gebrochenen Materials in den Teilkollektiven gesucht. Bei der Belastung eines Partikelbetts handelt es sich um einen Prozeß der Neuordnung und Umordnung von Partikeln. Betrachtet man die Anordnung der Partikel im Gutbett analog zu den bekannten Packungsstrukturen von gleichgroßen Kugeln (Tabelle 4.6), so ergeben sich zwischen den Partikeln Lücken. Es wird nun angenommen, daß ein Partikel, wenn es im Gutbett bis zum Bruch beansprucht wird, nur so weit zerkleinert wird, bis das größte Bruchstück die Abmessung der Packungslücke besitzt. Unter dieser Maßgabe ist das Auftreten der separierbaren Teilkollektive für den eng fraktionierten Kalkstein 40-50 μm verständlich. Nur bei einem eng fraktionierten Ausgangsmaterial ist die Häufigkeitsverteilung einer auftretenden Lückengröße hinreichend eng, so daß sich ein Teilkollektiv des gebrochenen Materials deutlich abzeichnet. Je breiter die Partikelgrößenverteilung des Ausgangsmaterials ist, desto mehr gleicht sich die Häufigkeitsverteilung der Packungslücken einer Gleichverteilung an. Aber auch für das eng fraktionierte Ausgangsmaterial ergibt sich eine Streuung um eine bestimmte Packungslückengröße und somit auch für die Größe der die Packungslücke auffüllenden größten Bruchstücke. Verständlich ist nun, die Teilkollektive nicht mit logarithmischen Normalverteilungen, sondern mit Normalverteilungen anzugleichen.

Die Ergebnisse der Anpassungen zeigen, daß im Bereich der Partikelgrößenmessung vier Teilkollektive für das gebrochene Material entstehen. Da die Partikelgrößenmessungen die Anteile bis zu einer Größe $x \leq 0,9 \mu\text{m}$ nur summarisch erfassen, konnten dort keine Teilkollektive ermittelt werden. Da als Grundlage für die Anpassungen die Produktkurven mit den ungebrochenen Anteilen des Ausgangsmaterials verwendet wurden, mußte ebenfalls

eine Beschreibung des Ausgangsmaterials gefunden werden. Der Hauptanteil des Ausgangsmaterials konnte dabei mit zwei logarithmischen Normalverteilungen beschrieben werden und es wird angenommen, daß die Ausläufer des Hauptanteils durch die Fraktionierung im Sieb so beeinflusst sind, daß die Beschreibung nur mit zwei asymmetrischen Verteilungen gelingt.

Die Ergebnisse für die Anpassungen an die Produktverteilungen aus der Beanspruchung von Kalkstein 40-50 μm können wie folgt zusammengefaßt werden:

- im untersuchten Partikelgrößenbereich lassen sich vier mit Normalverteilungen beschriebene Teilkollektive für das zerkleinerte Material ermitteln
- der Hauptanteil des Ausgangsmaterials kann mit zwei logarithmischen Normalverteilungen beschrieben werden
- im geschlossenen Drucktopf $D_T = 30$ mm ändert sich die Lage (charakterisiert durch die mittlere Partikelgröße x_{mitt} der angepaßten Verteilung) weder mit steigender Belastung noch durch die Zugabe von n-Hexansäure
- in den seitlich offenen Drucktöpfen $D_T = 32$ und 34 mm, sowie ∞ , ändert sich die Lage der Teilkollektive geringfügig mit steigendem Drucktopfdurchmesser
- in den seitlich offenen Drucktöpfen $D_T = 32$ und 34 mm, sowie ∞ , ändert sich die Lage der Teilkollektive mit steigender Belastung nicht
- entsprechend der Größe der Zerkleinerung wird die Zahl der Verteilungsfunktionen des Ausgangsmaterials, beginnend mit der die größten Partikelgrößen beschreiben, verringert und im Drucktopf $D_T = 32$ mm wird bei der größten Belastung auch das größte Kollektiv des zerkleinerten Materials teilweise wieder abgebaut

Die stabile Lage der Teilkollektive des zerkleinerten Materials zeigt, daß sich der Beanspruchungsmechanismus, der zu einer Zerkleinerung führt, in allen untersuchten Drucktopfkonfigurationen, geschlossen oder seitlich offen, nicht ändert. Ausgehend von der hauptsächlichen Druckbeanspruchung der Partikel im Gutbett führt die Masseverdrängung in den seitlich offenen Drucktöpfen zu keiner Verschiebung der Lage der Teilkollektive, wie es bei einer vorwiegend durch Abrieb geprägten Zerkleinerung während des Massetransports zu erwarten wäre. Der Hauptanteil der Zerkleinerung findet durch die Druckbeanspruchung der Partikel im verdichteten Gutbett statt, nachdem der Massetransport abgeschlossen ist.

Zusammenfassend zeigen die Untersuchungen, daß ein einzelner Beanspruchungsvorgang eines Gutbetts in zwei für die Zerkleinerung relevante Bereiche unterteilt werden kann:

- Das Gutbett verhält sich wie ein Schüttgut und die Belastung bewirkt eine Verdichtung durch die Einordnung der Partikel in größere vorhandene Lücken oder einen Massetransport aus der Beanspruchungszone heraus. In diesem Bereich findet kaum oder keine Zerkleinerung der Partikel statt.

- Mit zunehmender Verdichtung verhält sich das Gutbett wie ein fester Körper. Die Partikel des Gutbetts besitzen kaum noch die Möglichkeit zu einer Bewegung, so daß sich die Verdichtung verlangsamt und ein Massetransport aus der Beanspruchungszone heraus nicht mehr möglich ist. Mit zunehmender Beanspruchung werden die Partikel direkt proportional zur Verdichtung zerkleinert.

Dabei zeigt sich, daß die Zugabe von n-Hexansäure auf den ersten Bereich durch die Erleichterung der Um- und Einordnungsprozesse Einfluß hat und zu einem größeren Verdichtungsfortschritt führt. Desgleichen wird der seitliche Masseaustrag aus der Beanspruchungszone heraus erleichtert. Im zweiten Bereich hat der Zusatzstoff kaum einen Einfluß. Die Energieabsorption und die Zerkleinerung sind wesentlich von der Änderung des Verdichtungszustands abhängig. Es kann aber gezeigt werden, daß n-Hexansäure bei höheren Zugabemengen in der Lage ist, die Festigkeit des festen Agglomerats so weit herabzusetzen, daß auch bei weiterer Belastung wieder Massetransportprozesse stattfinden.

Der in dieser Arbeit untersuchte Beanspruchungsbereich erfaßt die Zerkleinerung von Partikeln in einem Gutbett, dessen Verdichtung so groß ist, daß es als fester Körper betrachtet werden kann (Bereich zwei). Die Eigenschaften dieses verdichteten Systems werden dabei von den Partikeleigenschaften:

- elastisches Verhalten (elastische Konstanten und Moduln)
- plastisches Verhalten (kritische Fließspannung)
- Bruchverhalten (Bruchfestigkeit, Bruchzähigkeit)
- Partikelgrößenverteilung und -morphologie

und den Eigenschaften, die durch die Wechselwirkungen der Partikel untereinander zustande kommen (Partikelsystemeigenschaften):

- effektiver Reibungskoeffizient für das Gleiten und Rotieren von Partikeln aneinander vorbei
- eine Viskosität für ein sich nicht über Eigenschaftsänderungen der Partikel deformierendes System
- Steifigkeit gegen Druckbeanspruchung

bestimmt.

Diese Eigenschaften beschreiben das Verhalten der Partikel, auf eine Beanspruchung mit Bewegungsvorgängen zu reagieren, die zu einer weiteren Verdichtung führen. Maßgeblichen Einfluß haben hier die Oberflächeneigenschaften der Partikel (Haftkräfte). Die Partikelsystemeigenschaften können durch einen Zusatzstoff verändert werden, indem er schmierend zwischen den Partikeln wirkt. Dadurch wird vor allem das Gleiten und Rotieren der Partikel erleichtert (Steigerung der Partikelbeweglichkeit).

Beides, die Partikeleigenschaften und die Partikelsystemeigenschaften, sind phänomenologisch mechanische Eigenschaften. Dazu kommen noch die strukturellen Eigenschaften:

- Verdichtung
- Partikelkoordination und Partikelkontaktfläche

Die Charakteristika der strukturellen Eigenschaften bestimmen letztlich das mikroskopische und makroskopische mechanische Verhalten des Partikelsystems.

Somit können unmittelbare Abhängigkeiten zwischen den strukturellen Eigenschaften und den mechanischen Eigenschaften aufgestellt werden. So muß die Steifigkeit C (Partikeleigenschaft) eine Funktion der Verdichtung Θ (strukturelle Eigenschaft) sein:

$$C = f(\Theta)$$

Für diese Abhängigkeit wurde in einem weiten Bereich ein linearer Zusammenhang gefunden. Auch für die Abhängigkeit des Oberflächenzuwachses ΔS_{m_0} (beinhaltet die Änderung der Partikelgrößenverteilung und -morphologie als Partikeleigenschaft) und der Verdichtung Θ :

$$\Delta S_{m_0} = f(\Theta)$$

konnte ein linearer Zusammenhang ermittelt werden. Letztendlich wurde auch für die Abhängigkeit:

$$\Delta S_{m_0} = \phi(C) = \phi(f(\Theta))$$

ein linearer Zusammenhang gefunden, der aber in seinem physikalischen Wesen nicht umfassend gedeutet werden kann.

Diese Betrachtungen zum Zerkleinerungsverhalten in einem verdichteten Gutbett, welches als fester Körper bezeichnet werden kann, sind unabhängig von der seitlichen Öffnung eines Drucktopfs. Eine seitliche Öffnung des Drucktopfs bestimmt durch die Möglichkeit der Masseverdrängung, wieviel Material zu einem festen Körper verdichtet wird (Bereich eins). Da auch beim niedrigsten untersuchten Beanspruchungsniveau das Gutbett schon als fester Körper betrachtet werden muß, können hier nur wenig Aussagen zum Verdichtungs- und Massetransportverhalten im Bereich des Übergangs von einem Schüttgut zu einem festen Körper getroffen werden. Dies betrifft vor allem die seitlich offenen Drucktöpfe, da dort der Verdichtungsverlauf aus den Kraft-Weg-Kurven nicht ermittelt werden konnte. Folgeuntersuchungen müßten gerade den Bereich kleiner Beanspruchungen (erster Bereich und Übergangsbereich) näher untersuchen, weil hierbei für die Zerkleinerung in seitlich offenen Drucktöpfen die Masse, die im Beanspruchungsraum verbleibt, festgelegt wird.

Allgemein kann für die Druckbeanspruchung eines Gutbetts festgestellt werden, daß die Menge des zerkleinerten Materials davon abhängt, wieviel Material der Ausgangsmasse hoch verdichtet werden kann.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Die Betrachtung der Zerkleinerung bei der einmaligen Beanspruchung eines idealisierten Gutbetts zur Aufklärung der grundlegenden Zerkleinerungsprozesse in einem Vielpartikelsystem ist hinreichend aus der Literatur bekannt. Die variierten Parameter waren dabei bisher die Gutbetthöhe (Einkornschicht, Vielkornschicht, ideale Gutbetten), die Geometrie der Beanspruchungsorgane (gewölbt oder plan) und die seitliche Begrenzung des Beanspruchungsraums (geschlossene und seitlich offene Systeme). Bei diesen Untersuchungen wurde meistens der Zerkleinerungsfortschritt in Abhängigkeit der während der Beanspruchung vom Gutbett aufgenommenen Energie betrachtet.

Eine mit der Beanspruchung einhergehende Verdichtung des Partikelsystems wurde dabei zwar beschrieben, es wurde aber kein Bezug zum gleichzeitigen Zerkleinerungsfortschritt gefunden. Umfangreiche Erkenntnisse über die Verdichtung und den Verdichtungsverlauf von Partikelsystemen lassen sich im Schrifttum aus den Bereichen der keramischen und pulvermetallurgischen Formgebung und der Tablettenherstellung in der Pharmazie finden, wobei die Zerkleinerung, durch die Zielstellung bedingt, in diesen Betrachtungen nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Die Wirksamkeit von Zusatzstoffen, die als Mahlhilfsmittel eingesetzt werden, ist bekannt. Der Einfluß solcher Zusatzstoffe wurde in Mühlen, bei denen ein Gutbett eine mehrfache Beanspruchung erfährt, untersucht und das verbesserte Zerkleinerungsverhalten vorwiegend auf die Veränderung des Agglomerationsverhaltens und des Fließverhaltens zurückgeführt. Der Einfluß solcher Zusatzstoffe auf einen einzelnen Beanspruchungsvorgang wurde bisher nicht untersucht.

Der Verdichtungszustand eines Partikelsystems bestimmt, durch die Packungsstruktur und der daraus resultierenden Koordination der Teilchen zueinander, wie die Krafteinleitung in ein einzelnes Partikel erfolgt, wenn das gesamte Partikelsystem belastet wird. Als zentrale Frage ergab sich daraus, bis zu welcher Verdichtung ein Partikelsystem belastet werden muß, um möglichst viele gebrochene Partikel zu erhalten.

Die Untersuchungen zum Zusammenhang zwischen der Verdichtung eines Gutbetts und der dabei stattfindenden Zerkleinerung erfolgten mit einmaliger Druckbeanspruchung eines Gutbetts zwischen planparallelen Beanspruchungsorganen. Sie schlossen den Einfluß eines organischen Zusatzstoffs ein. Da dessen Wirkung vornehmlich in der Beeinflussung

der Partikelbeweglichkeit vermutet wurde, erfolgte die Beanspruchung nicht nur in einem geschlossenen System, sondern auch in seitlich offenen Systemen, bei denen ein Materialtransport aus der Beanspruchungszone heraus erfolgen kann.

Die Beanspruchung der Gutbetten erfolgte in einer hydraulischen Presse, mit der eine langsame Belastung über eine Regelung des Kraftzuwachses realisiert wurde. Die Gutbetten wurden zwischen radialsymmetrischen Beanspruchungsorganen belastet. Der Stempeldurchmesser $D_S = 30$ mm war dabei für alle Versuche gleich. Der Muldendurchmesser (Drucktopfdurchmesser) variierte von $D_T = 30$ mm für die Beanspruchung in einem geschlossenen System bis $D_T = 32, 34, 40$ und 60 mm für die seitlich offenen Geometrien. Für die Beanspruchung eines Gutbetts ohne seitliche Begrenzung $D_T = \infty$ wurde das Material auf der Grundplatte direkt unter dem Stempel platziert. Die Anfangsgutbetthöhe wurde für alle Versuche auf $h_0 = 10$ mm festgelegt.

Als Versuchsmaterialien wurden Kalkstein, Quarz und Glaskugeln (Ballotini) eingesetzt. Die Ausgangsmaterialien in den Fraktionen $40\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$ für Kalkstein, Quarz und Ballotini und $<50\text{ }\mu\text{m}$ für Kalkstein wurden durch Siebung hergestellt.

Die als Mahlhilfsmittel bekannte n-Hexansäure kam als Zusatzstoff zu den Untersuchungen mit Kalkstein zum Einsatz. Die Zugabe erfolgte dabei durch Zumischen zum Ausgangsmaterial in einem Trommelmischer. Die n-Hexansäure hydrophobiert die Oberfläche des Kalksteins und die schüttgutmechanischen Untersuchungen weisen eine Erniedrigung des inneren Reibungswinkels mit steigender Zugabemenge auf. Bei der breiten Fraktion $<50\text{ }\mu\text{m}$ wird die Fließfähigkeit des Materials deutlich vergrößert.

Die Versuche wurden üblicherweise bis zu den Kraftniveaus 100, 200, 400 und 800 kN durchgeführt. In einzelnen Versuchsreihen wurde der Kraftbereich erweitert und eine feinere Kraftabstufung gewählt. Während der Beanspruchung in der Presse wurde die Kraft-Stempelweg-Kurve gemessen. Für die seitlich offenen Drucktöpfe wurde die Probemasse bestimmt, die nach der Beanspruchung direkt unter dem Stempel verblieben ist.

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß sich ein Beanspruchungsvorgang in zwei für die Zerkleinerung relevante Bereiche unterteilen läßt. Der erste Bereich ist dadurch geprägt, daß sich das Gutbett wie ein Schüttgut verhält. Mit zunehmender Belastung ist das Gutbett so stark verdichtet, daß es im zweiten Bereich als fester Körper betrachtet werden kann.

Im ersten Bereich reagiert das Gutbett bei der Belastung im geschlossenen Drucktopf mit einer Verdichtung durch die Einordnung der Partikel in die noch vorhandenen größeren Lücken des lockeren Ausgangsmaterials. Die Beschreibung des gesamten Verdichtungsverlaufs mit einem Modell, welches eine Trennung der einzelnen zur Verdichtung beitragenden Teilprozesse erlaubt, weist bei geringen Belastungen einen Teilprozeß aus, der bei dem kleinsten untersuchten Druckniveau schon vollständig abgeschlossen ist.

In den seitlich offenen Drucktöpfen wird dieser Bereich durch den Massetransport aus der Beanspruchungszone heraus bestimmt. Die Betrachtung dieser Masseverdrängung über dem Preßdruck zeigt, daß sie beim kleinsten untersuchten Preßdruckniveau ebenfalls nahezu abgeschlossen ist. Die Größe der Masseverdrängung steigt dabei mit zunehmendem Drucktopfdurchmesser.

Die Zugabe von n-Hexansäure hat im geschlossenen Drucktopf durch die Erleichterung der Um- und Einordnungsprozesse Einfluß, was zu einem größeren Verdichtungsfortschritt schon bei kleinen Belastungen führt. In den seitlich offenen Drucktöpfen macht sich die n-Hexansäure durch eine größere Masseverdrängung bemerkbar.

Eine Abschätzung der in diesem Bereich eines schnellen Verdichtungsfortschritts oder einer großen Masseverdrängung vom Gutbett absorbierten Energie kann durch den Ordinatendurchgang des geraden Verlaufs der Energieabsorption über dem Preßdruck vorgenommen werden. Dabei zeigt sich, daß diese Energieanteile mit zunehmender Zugabemenge n-Hexansäure kleiner werden. Diese Verringerung der Energieanteile erfolgt dabei analog zur Verringerung des inneren Reibungswinkels des Materials durch die n-Hexansäure.

Letztlich wird angenommen, daß in diesem ersten Beanspruchungsbereich kaum oder keine Zerkleinerung stattfindet. In den seitlich offenen Drucktöpfen wird durch die seitliche Masseverdrängung die Masse bestimmt, die weiterhin mit hohem Druck beansprucht werden kann. Um die in diesem Bereich stattfindenden Prozesse besser charakterisieren zu können, sollten nachfolgende Untersuchungen auch den niedrigen Druckbereich erfassen.

Der zweite Bereich des Beanspruchungsprozesses ist dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel des Gutbetts nur noch wenig Möglichkeiten zur Bewegung besitzen. Der Verdichtungsfortschritt verlangsamt sich und ein Massetransport aus der Beanspruchungszone heraus ist kaum noch möglich. Das Gutbett verhält sich wie ein fester Körper.

Die Energieabsorption in diesem Bereich wächst linear über dem Preßdruck an und wird in seiner Steigung vorwiegend von der Masse im Beanspruchungsraum bestimmt. Der Zuwachs der Energieabsorption wird also vom Verhältnis der Masse des Ausgangsmaterials zur verdrängten Masse bestimmt. D.h. er wird mit zunehmendem Drucktopfdurchmesser kleiner, wie auch durch die Zugabe von n-Hexansäure.

Die über den Zuwachs der spezifischen Oberfläche beschriebene Zerkleinerung steigt degressiv über der Energieabsorption. Dabei wird die Größe des Oberflächenzuwachses in den verschiedenen Drucktöpfen ebenfalls vom Verhältnis von Ausgangsmasse zu verdrängter Masse bestimmt.

Zentrales Anliegen dieser Arbeit war es, die Zerkleinerung an eine das Gutbett strukturell beschreibende Größe zu knüpfen. Diese Größe ist die Verdichtung, die das Gutbett durch die Beanspruchung erfährt.

Die Verdichtung steigt degressiv über dem Preßdruck an. Die größten Verdichtungen werden im geschlossenen Drucktopf erreicht. Die seitliche Öffnung der Drucktöpfe macht sich durch kleinere erreichte Verdichtungen bemerkbar. Der Zusatz von n-Hexansäure bewirkt im geschlossenen Drucktopf eine Erhöhung der Verdichtung, vor allem bei den kleinen untersuchten Preßdruckniveaus. In den seitlich offenen Drucktöpfen ist die Verdichtung durch die n-Hexansäure kleiner.

Der Oberflächenzuwachs steigt linear über der Verdichtung. Die Zugabe von n-Hexansäure hat dabei keinen Einfluß auf den Verlauf und bewirkt nur eine Verschiebung in einer Geradenschar mit ähnlichem Anstieg. Für die Kalksteinfraktion 40-50 μm läßt sich für die verschiedenen Drucktöpfe erkennen, daß die n-Hexansäurezugabe keinen Einfluß auf das

Zerkleinerungsergebnis hat und der Oberflächenzuwachs in einer Geraden über der Verdichtung zusammenfällt. Maßgeblich für das Zerkleinerungsergebnis ist also die erreichte Verdichtung.

Die Beschreibung des Verdichtungsverlaufs mit einem Modell, welches die in der Literatur beschriebenen Verdichtungsphasen eines Partikelsystems erfaßt, konnte an die Kraft-Weg-Kurven für die Versuche im geschlossenen Drucktopf angeglichen werden. Es zeigte sich, daß die Verdichtung in drei Phasen abläuft, wobei hinsichtlich der Zerkleinerung die beiden bei höheren Pressungen ablaufenden Phasen zusammengefaßt werden können.

Die Masseanteilkurven der Partikelgrößen der Produktmaterialien zeigen bei der Beanspruchung der engen Kalksteinfraktion 40-50 μm , daß sich das zerkleinerte Material bevorzugt bei bestimmten Partikelgrößen ansammelt. Dadurch entstehen separierbare Teilkollektive. Die Entstehung dieser Teilkollektive wird so gedeutet, daß sich bei Beanspruchung das Material so weit zerkleinert bis das größte Bruchstück die Größe der Lücke in der Partikelpackung besitzt. Bei nahezu gleich großen Ausgangspartikeln ergeben sich in den Packungsstrukturen auch nahezu gleiche Lückengrößen. Bei breiten Ausgangsverteilungen sind die Lückengrößen auch breit verteilt.

Die Teilkollektive der gebrochenen Materialien konnten sehr gut mit Normalverteilungen beschrieben werden. Die Lage der Teilkollektive (Mittelwert der angepaßten Normalverteilung) ändert sich weder durch die seitliche Öffnung der Drucktöpfe, noch durch die Zugabe von n-Hexansäure wesentlich. Nur die Anteile der Teilkollektive an der Produktverteilung ändern sich analog dem Zuwachs der spezifischen Oberfläche. Es kann also von einer vorwiegenden Druckbeanspruchung ausgegangen werden.

Gravierende Änderungen im Beanspruchungsverhalten eines Gutbetts werden erst durch, für die Zerkleinerungstechnik unüblich hohe, Zugabemengen an n-Hexansäure von über 2 Masseprozent erreicht. Die Energieabsorption steigt im geschlossenen Drucktopf nicht mehr linear, sondern degressiv an und das Zerkleinerungsergebnis verschlechtert sich.

In den seitlich offenen Drucktöpfen zeigt sich, daß die n-Hexansäure die Festigkeit des durch die Beanspruchung entstandenen festen Agglomerats herabsetzt. Besonders deutlich zeigt sich dieser Effekt im offenen Drucktopf mit der größten seitlichen Behinderung ($D_T = 32 \text{ mm}$). Es bildet sich durch die Beanspruchung bis zu einem Preßdruck von $\sim 300 \text{ MPa}$ ein fester Körper. Dieser wird bei weiterer Druckerhöhung wieder zerstört und es findet wieder ein großer Massetransport aus der Beanspruchungszone heraus statt. Dabei wird viel Energie vom Gutbett absorbiert. Ein neuer fester Körper bildet sich erst, wenn nur noch so viel Material im Beanspruchungsraum verblieben ist, wie bei den Versuchen zur Beanspruchung eines Gutbetts ohne seitliche Behinderung ($D_T = \infty$). Der Materialtransport bei den hohen Drücken hat gleichfalls eine große Zerkleinerung des Materials zur Folge.

Aus den Untersuchungen zur Gutbettbeanspruchung kann insgesamt geschlußfolgert werden:

- Für eine große Zerkleinerung bei einem einzelnen Beanspruchungsprozeß muß möglichst viel Material hoch verdichtet werden.

- Im geschlossenen Drucktopf bewirkt die Zugabe von n-Hexansäure eine leichtere Verdichtung und führt somit auch zu größeren Zerkleinerungsergebnissen.
- In Drucktöpfen mit seitlicher Öffnung fördert die Zugabe von n-Hexansäure den Massetransport aus der Beanspruchungszone heraus und weniger Material kann höher verdichtet werden und die Zerkleinerungsergebnisse werden schlechter.

Weiterführende Untersuchungen sollten den Bereich des Übergangs von einem Schüttgut zu einem festen Körper beinhalten. Erste Erkenntnisse wurden mit der Beobachtung des Beanspruchungsvorgangs in einer halbgeschnittenen Konfiguration mit vorgesetzter Glas-scheibe erhalten. Dadurch ist es möglich, die Dichteverteilung des beanspruchten Gutbetts, vor allem bei den seitlich offenen Geometrien, in die Betrachtungen einzubeziehen. Die Kenntniss der Energieanteile, die die einzelnen Prozesse des Beanspruchungsvorgangs umsetzen, kann zu einer Optimierung des Einsatzes von Zusatzstoffen führen. Unbekannt ist ebenfalls der Einfluß einer schnellen Beanspruchung auf das Verdichtungsverhalten von Gutbetten.

Literaturverzeichnis

- [1] SCHUBERT, H.: *Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe*, Band 1. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 3. Auflage, 1975.
- [2] GRASSMANN, P.: *Physikalische Grundlagen der Verfahrenstechnik*. Otto Salle Verlag - Verlag Sauerländer, Frankfurt a. M., Berlin, München; Aarau, Frankfurt a. M., Salzburg, 3. Auflage, 1983.
- [3] PRASHER, C. L.: *Crushing and grinding process handbook*. John Wiley & Sons Limited, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, 1987.
- [4] RUMPF, H.: *Die Einzelkornzerkleinerung als Grundlage einer technischen Zerkleinerungswissenschaft*. Chemie-Ing.-Techn., 37(3):187–202, 1965.
- [5] SCHÖNERT, K.: *The influence of particle bed configurations and confinements on particle breakage*. In: *Proceed. 8th Europ. Symp. on Comminution*, Seiten 7–26, Stockholm, 1994.
- [6] SCHÖNERT, K.: *The influence of particle bed configuration and confinements on particle breakage*. Int. J. Miner. Process., (44-45):1–16, 1996.
- [7] AZIZ, J. A.: *Zerkleinerung von Zementklinker in Einzelkornsituation, Kornschichten und im Gutbett*. Doktorarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 1979.
- [8] AZIZ, J.-A. und K. SCHÖNERT: *Einzelkornzerkleinerung und Gutbettbeanspruchung von Zementklinker-Fractionen*. Zement-Kalk-Gips, 33(5):213–218, 1980.
- [9] SCHWECHTEN, D.: *Trocken- und Nassmahlung spröder Materialien in der Gutbett-Walzenmühle*. Doktorarbeit, Technische Universität Clausthal, 1987.
- [10] MÜLLER, F.: *Hochdruckzerkleinerung im Gutbett bei Variation von Feuchte und Beanspruchungsgeschwindigkeit*. Doktorarbeit, Technische Universität Clausthal, 1989.
- [11] SCHÖNERT, K., F. MÜLLER und D. SCHWECHTEN: *Kompression und Energieabsorption bei der Gutbett-Zerkleinerung*. Zement-Kalk-Gips, 43(2):65–70, 1990.
- [12] SCHÖNERT, K. und F. MÜLLER: *Darstellung von Bruchanteil und Bruchfunktion der Gutbettbeanspruchung*. Aufbereitungstechnik, 31:248–256, 1990.

- [13] MÜLLER, F. und K. SCHÖNERT: *Influence of compression speed and interstitial liquids on interparticle breakage*. In: *Proceed. 7th Europ. Symp. on Comminution*, Ljubljana, 1990.
- [14] REICHARD, Y.: *Feinstzerkleinerung durch ein- und mehrfache Beanspruchung mit hohem Druck auf ein Gutbett*. Doktorarbeit, Technische Universität Clausthal, 1994.
- [15] LIU, J.: *Modellierung der Zerkleinerung in einem Gutbett*. Doktorarbeit, Technische Universität Clausthal, 1994.
- [16] LIU, J. und K. SCHÖNERT: *Modelling of interparticle breakage*. In: *Proceed. 8th Europ. Symp. on Comminution*, Stockholm, 1994.
- [17] LUBJUH, U., U. SANDER und K. SCHÖNERT: *Druckprofil in der Kompressionszone der Gutbett-Walzenmühle*. Zement-Kalk-Gips, 47(4):192–199, 1994.
- [18] HANISCH, J.: *Untersuchungen zur Druckbeanspruchung von nicht allseitig begrenzten Kornschichten unter Variation der Beanspruchungsgeometrie*. Doktorarbeit, Technische Universität Bergakademie Freiberg, 1984.
- [19] SCHUBERT, H.: *Zu den Mikroprozessen des Zerkleinerns*. Aufbereitungstechnik, 28(5):237–246, 1987.
- [20] SCHUBERT, H.: *Zur Energieausnutzung bei Zerkleinerungsprozessen*. Aufbereitungstechnik, 34(10):495–505, 1993.
- [21] MAY, P.: *Einzelkorndruckzerkleinerung von spröden Stoffen*. Freiburger Forschungshefte A550, (A 500):85–179, 1975.
- [22] BAUMGARDT, S., B. BUSS, P. MAY und H. SCHUBERT: *Zum Vergleich der Zerkleinerungsergebnisse bei der Einzelkornzerkleinerung mit verschiedenen Beanspruchungsarten (Teil 1)*. Aufbereitungstechnik, 16(8):397–400, 1975.
- [23] BAUMGARDT, S., B. BUSS, P. MAY und H. SCHUBERT: *Zum Vergleich der Zerkleinerungsergebnisse bei der Einzelkornzerkleinerung mit verschiedenen Beanspruchungsarten (Teil 2)*. Aufbereitungstechnik, 16(9):467–476, 1975.
- [24] BUSS, B., P. MAY und H. SCHUBERT: *Untersuchungen zur Bruchfunktion bei der Einzelkorndruckzerkleinerung*. Silikattechnik, 27(10):336–341, 1976.
- [25] KLOTZ, K. und H. SCHUBERT: *Crushing of single Irregularly shaped particles by compression: size distribution of progeny particles*. Powder Technology, 32(1):129–137, 1982.
- [26] WEDEKIND, M. und H. SCHUBERT: *Zum Einfluss von Stoffart und Kornform auf die Bruchfunktion bei der Einzelkorndruckzerkleinerung*. Neue Bergbautechnik, 14(5):184–188, 1984.

- [27] BUSS, B., J. HANISCH und H. SCHUBERT: *Über das Zerkleinerungsverhalten seitlich begrenzter und nicht-begrenzter Kornschichten bei Druckbeanspruchung*. Neue Bergbautechnik, 12(5):277–283, 1982.
- [28] HANISCH, J. und H. SCHUBERT: *Druckzerkleinerung von Kornschichten*. Aufbereitungstechnik, 27(10):535–540, 1986.
- [29] LEUENBERGER, H.: *Das Verdichten pulverförmiger Haufwerke*. In: *3. Internationales Symposium Agglomeration Preprints 1*, Seiten c2–c20, 1981.
- [30] KAWAKITA, K. und K.-H. LÜDDE: *Some Considerations on Powder Compression Equations*. Powder Technology, (4):61–68, 1970/1971.
- [31] HECKEL, R. W.: *Density-Pressure Relationships in Powder Compaction*. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 221:671–675, 8 1961.
- [32] HECKEL, R. W.: *An Analysis of Powder Compaction Phenomena*. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 221:1001–1008, 10 1961.
- [33] BOCKSTIEGEL, G. und J. HEWING: *Kritische Betrachtungen des Schrifttums über den Verdichtungs Vorgang beim Kaltpressen von Pulvern in starren Pressformen*. Archiv für das Eisenhüttenwesen, 36(10):751–767, 1965.
- [34] GERMAN, R. M.: *Powder Metallurgy Science*. Metal Powder Industrie Federation, Princeton, New Jersey, 1994.
- [35] ZWAN, J. VAN DER und C. A. M. SISKENS: *The compaction and mechanical properties of agglomerated materials*. Powder Technology, 33:43–54, 1982.
- [36] SALMANG, H. und H. SCHOLZE: *Keramik*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, 6. Auflage, 1982.
- [37] SCHULLE, W.: *Trockenpressen*. Beilage zur Keramischen Zeitschrift, 42(1):1–9, 1990.
- [38] COOPER, A. R. und L. E. EATON: *Compaction behavior of several ceramic Powders*. J. Amer. Ceram. Soc., 45(3):97–101, 1962.
- [39] EPSTEIN, B.: *logarithmico-normal distribution in breakage of solids*. Industrial and Engineering Chemistry, 40:2289–2291, 1948.
- [40] HILL, P. J. und K. M. NG: *New Discretization Procedure for the Breakage Equation*. AIChE Journal, 41(5):1204–1216, 1995.
- [41] HILL, P. J. und K. M. NG: *New discretization procedure for the agglomeration equation*. AIChE Journal, 42(3):727–741, 1996.
- [42] NGUYEN, A.-QU., K. HUSEMANN und W. OETTEL: *Comminution behavior of an unconfined particle bed*. Minerals Engineering, 15(1-2):65–74, 2002.

- [43] SEEBACH, H. M. VON: *Die Wirkung von Dämpfen organischer Flüssigkeiten bei der Zerkleinerung von Zementklinker in Kugelöhlen*. Zement-Kalk-Gips, (5):202–211, 1969.
- [44] SCHUBERT, H.: *Zum Einfluss des Mediums und von Zusatzstoffen auf Mahlprozesse*. Aufbereitungstechnik, (3):115–120, 1988.
- [45] MOOTHEDATH, S. K. und S. C. AHLUWALIA: *Mechanism of action of grinding aids in comminution*. Powder Technology, (71):229–237, 1992.
- [46] HUSEMANN, K., R. WOLF, R. HERRMANN und B. HOFFMANN: *Erhöhung der Effektivität trockener Feinstmahl- und Klassierprozesse durch grenzflächenaktive Zusätze*. Aufbereitungstechnik, 35(8):393–403, 1994.
- [47] TANAKA, T.: *Über das Verhalten von Mahlhilfsmitteln*. Zement-Kalk-Gips, (1):28–32, 1962.
- [48] GRAICHEN, K. und H. MÜLLER: *Betrachtungen zur Wirkungsweise von Mahlhilfsmitteln*. Freiburger Forschungshefte, (A480):77–84, 1970.
- [49] SCHEIBE, W., B. HOFFMANN und H. DOMBROWE: *Der Einsatz von Mahlhilfsmitteln als eine Möglichkeit zur Verbesserung von trockenen Feinmahlprozessen*. Freiburger Forschungshefte, A 602:61–70, 1978.
- [50] HOFFMANN, B. und C. BERNHARDT: *Zur Energieeffektivität bei der Mahlung von Kalkstein mit Monocarbonsäuren*. Powder Technology, (41):295–300, 1985.
- [51] SCHUBERT, H.: *Grundlagen des Agglomerierens*. Chemie-Ing.-Techn., 51(4):266–277, 1979.
- [52] SCHUBERT, H.: *Kapillarkräfte - Modellierung und Anwendung in der Partikeltechnologie*. Aufbereitungstechnik, 1:39–49, 1984.
- [53] BERNHARDT, C., G. GÖLL, B. HOFFMANN und K. HUSEMANN: *Beanspruchungs- und Transportvorgänge bei der Feinzerkleinerung*. Freiburger Forschungshefte, (A 790):9–39, 1989.
- [54] HÖHNE, D., U. SCHÜNEMANN und J. KLEIN: *Einfluss von Adsorptionsschichten auf die Flieseigenschaften gasdurchströmter feinkörniger Schüttgüter*. In: *Arbeit- und Ergebnisbericht 07/1995-06/1998 des Sonderforschungsbereichs 285*, Seiten 395–442. DFG, 1998.
- [55] FUHRMANN, J.: *Untersuchungen zum Dispergierverhalten unterschiedlich stark agglomerierter Zerkleinerungsprodukte*. Diplomarbeit, Technische Universität Bergakademie Freiberg, 1995.
- [56] SCHATT, W. und K.-P. WIETERS (Herausgeber): *Pulvermetallurgie: Technologien und Werkstoffe*. VDI Verlag, Düsseldorf, 1994.

- [57] NGUYEN, A.-Q., K. HUSEMANN und W. OETTEL: *Some properties of nonconfined very fine particle beds under compressive load*. In: *Proceed. PARTEC*, Nürnberg, 2001.
- [58] NGUYEN, A.-QU.: *Untersuchungen zum Zerkleinerungsverhalten von feinstkörnigen Gutbetten bei Druckbeanspruchung*. Diplomarbeit, Technische Universität Bergakademie Freiberg Bergakademie Freiberg, 1997.
- [59] LOHSE, S.: *Untersuchungen von Bewegungsvorgängen in Gutbetten bei Druckbeanspruchung*. Diplomarbeit, Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2001.
- [60] BLUMENAUER, H. (Herausgeber): *Werkstoffprüfung*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 3. Auflage, 1984.
- [61] HANISCH, J., K. SCHMOK, H. SCHUBERT und M. WEDEKIND: *Zur graphisch-numerischen Zerlegung von Mischverteilungen am Beispiel von Korngrößenverteilungen*. Freiburger Forschungshefte, (A 700):109–119, 1983.
- [62] BREMERSTEIN, I. und J. TOMAS: *Beschreibung der Zerkleinerungskinetik mit Hilfe von Mischverteilungen und Massebilanzen*. Chem.-Ing.-Tech., 66(6):861–865, 1994.
- [63] BINDER, F.: *Die lognormale Häufigkeitsverteilung*. Radex-Rundschau, (2):89–105, 1962.
- [64] BINDER, F.: *Die einseitig und beiderseitig begrenzte lognormale Häufigkeitsverteilung*. Radex-Rundschau, (3):471–485, 1963.
- [65] WEDEKIND, M.: *Einzelkorndruckzerkleinerung unregelmässig geformter Teilchen*. Diplomarbeit, Technische Universität Bergakademie Freiberg Bergakademie Freiberg, 1982.
- [66] WEDEKIND, M. und H. SCHUBERT: *Zum Einfluss von Stoffart und Kornform auf die Bruchfunktion bei der Einzelkorndruckzerkleinerung*. In: *9. Symposium für Mechanoemission und Mechanochemie; 20. Diskussionstagung SZerkleinern und Klassieren*, Berlin, 1983.
- [67] GERMAN, R. M.: *Particle Packing Characteristics*. Metal Powder Industrie Federation, Princeton, New Jersey, 1989.
- [68] KLEBER, W.: *Einführung in die Kristallographie*. VEB Verlag Technik, Berlin, 1979.
- [69] SCHULLE, W.: *Die kaltsostatische Pressformgebung in der Keramik*. Beilage zur Keramischen Zeitschrift, 43(7):1–18, 1991.
- [70] WOLF, P.: *Volkswirtschaftlich optimale Nutzung der Erzgebirgsmarmore im Rahmen einer effektiven Nutzung des Gesamtpotentials der DDR an Karbonatgesteinen*. Doktorarbeit, Technische Universität Bergakademie Freiberg, 1985.

- [71] POHL, M.: *Einfluss der Beanspruchungsgeschwindigkeit auf die Zerkleinerung von Quarz- und Kalksteingutbetten unterschiedlicher Feinheit*. Diplomarbeit, Technische Universität Bergakademie Freiberg Bergakademie Freiberg, 1999.
- [72] HANISCH, J. und H. SCHUBERT: *Zum Einfluss der Beanspruchungsgeometrie auf das Zerkleinerungsverhalten von nicht allseitig begrenzten Kornschichten*. Neue Bergbautechnik, 12(11):646–648, 1982.

Tabellenverzeichnis

2.1	Klassifizierung von Gutbetten und deren Begrenzung nach SCHÖNERT [5] .	3
3.1	Aus Vorversuchen ermittelte Probemasse m_0 für den Drucktopf $D_T = 30$ mm und die errechneten Schüttdichten ρ_0	20
3.2	Materialien für die Herstellung der Ausgangsmaterialien	21
3.3	Thermogravimetrische Analyse des mit n-Hexansäure gemischten Kalksteins (Einwaage n-Hexansäure 0,5 Masse%)	26
4.1	Anstiege und Ordinatendurchgänge aus der Anpassung der Energieabsorption mit Geraden (Quarz, Ballotini und Kalkstein der Fraktion 40-50 μm) .	59
4.2	Parameter der Anpassung der Kraft-Weg-Kurve mit dem Modell der Verdichtung nach COOPER und EATON [38] für Kalkstein 40-50 μm im geschlossenen Drucktopf $D_T = 30$ mm	84
4.3	Parameter der Anpassung der Kraft-Weg-Kurve mit dem Modell der Verdichtung nach COOPER und EATON [38] für Kalkstein 40-50 μm im geschlossenen Drucktopf $D_T = 30$ mm mit n-Hexansäure	87
4.4	Mittelwerte der logarithmischen Normalverteilungen der Kollektive (Kalkstein 40-50 μm , Drucktopfdurchmesser $D_T = 30$ mm, ohne Zusatzstoff) . .	102
4.5	Modalwerte der logarithmischen Normalverteilungen (Kalkstein 40-50 μm , Drucktopfdurchmesser $D_T = 30$ mm)	106
4.6	Lückenvolumina für verschiedene Kugelpackungen und mögliche Dichteänderungen durch hinzugefügte Lückenteilchen nach GERMAN [67] (N_C -Koordinationszahl; Ausgangsgröße der Teilchen ist 1)	107
4.7	Mittlere Partikelgrößen der einzelnen Kollektive im Produkt und die Verhältnisse zur mittleren Partikelgröße des Ausgangsmaterials (Quarzit 2,5-3,15 mm, $x_{mitt} = 2,825$ mm) [18]	108
4.8	Verhältnisse der mittleren Partikelgrößen der einzelnen Kollektive (Kalkstein 40-50 μm , Drucktopfdurchmesser $D_T = 30$ mm)	108
4.9	Mittlere Partikelgrößen der Normalverteilungen (Kalkstein 40-50 μm , Drucktopfdurchmesser $D_T = 30$ mm)	109

4.10	Mittlere Partikelgrößen der Kollektive bei der Anpassung mit Normal- und logarithmischen Normalverteilungen (Kalkstein 40-50 μm , Drucktopfdurchmesser $D_T = 30 \text{ mm}$)	111
4.11	Mittlere Partikelgrößen der einzelnen Kollektive im Produkt und die Verhältnisse zueinander (Kalkstein 40-50 μm , Drucktopfdurchmesser $D_T = 30 \text{ mm}$)	112
4.12	Mittlere Partikelgrößen der Kollektive bei der Anpassung mit Normalverteilungen (1-4) und logarithmischen Normalverteilungen (5, 6) in verschiedenen offenen Drucktöpfen (Kalkstein 40-50 μm)	113
5.1	Dichten für die im Raster 4×5 (Abbildung 5.2 unten) beanspruchten Elemente (teilweise sind zwei Elemente für die Dichteberechnung zusammengefaßt worden)	134

Abbildungsverzeichnis

1.1	Energieaustausch während des Beanspruchungsvorganges bei der Zerkleinerung nach RUMPF [3]	2
2.1	Verwendete Gutbettgeometrien in den Untersuchungen von HANISCH [18] (schraffierte Fläche: für den Mikroprozeß als beanspruchte Masse betrachtet)	4
2.2	Verdichtungsphasen nach GERMAN [34]	7
3.1	Schematische Darstellung der Druckfestigkeitsprüfmaschine DP 1600/1 der Fa. Hegewald & Peschke	18
3.2	Schematische Darstellung der verwendeten Drucktopfgeometrien	19
3.3	Glättwerkzeug zum gleichmäßigen Einfüllen des Probematerials	19
3.4	Partikelgrößenverteilungen der Ausgangsmaterialien Kalkstein, Quarz und Ballotini	22
3.5	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Ausgangsmaterialien in den bei 40 und 50 μm gesiebten Fraktionen für Kalkstein (oben) Quarz (mitte) und Ballotini (unten)	23
3.6	Partikelgrößenverteilungen nach dem Mischen von Kalkstein <50 μm mit 0,5 Masse% n-Hexansäure	25
3.7	Schüttgutmechanische Kennwerte Fließfähigkeit ff_c (links) und innerer Reibungswinkel φ_i in Abhängigkeit von der Zugabe an n-Hexansäure	27
3.8	Massebezüge m_0 und m_p für die Beanspruchung in seitlich offenen Drucktöpfen	28
4.1	Kraft-Weg-Kurven der Beanspruchung im geschlossenen Drucktopf $D_T=30$ mm für die Fraktionen Kalkstein 40-50 und <50 μm (oben) und Einfluß der Zugabe von n-Hexansäure (Kalkstein 40-50 μm , $D_T=30$ mm) (unten)	33
4.2	Einfluß der Drucktopföffnung auf die Kraft-Weg-Kurven (oben) und Einfluß von n-Hexansäure im Drucktopf $D_T=32$ mm (unten) (Kalkstein 40-50 μm)	35
4.3	Schematische Darstellungen der Risse, die ein Gutbett nach der Beanspruchung aufweisen kann (links: Querschnitt für den geschlossenen Drucktopf; rechts: Draufsicht für offene Drucktöpfe)	36

4.4	Kraft-Weg-Kurven der Beanspruchung von Kalkstein $<50\ \mu\text{m}$ mit n-Hexansäure $c_M > 88,9\ \mu\text{mol}/\text{m}^2$ im Drucktopf $D_T = 32\ \text{mm}$ (oben) und Beanspruchung von Kalkstein 40-50 und $<50\ \mu\text{m}$ mit 10 Volumen% Zusatzstoff ($D_T = 32\ \text{mm}$) (unten)	38
4.5	Erreichte Endmasse m_e bei der Beanspruchung von Kalkstein 40-50 μm ; Einfluß des Drucktopfdurchmessers (oben) und Einfluß des Zusatzstoffs n-Hexansäure im Drucktopf $D_T = 34\ \text{mm}$ (unten)	40
4.6	Erreichte Endmassen m_e bei der Beanspruchung von Kalkstein $<50\ \mu\text{m}$ im Drucktopf $D_T = 32\ \text{mm}$ bei Zugabe von n-Hexansäure	41
4.7	Erreichte Endmassen m_e bei den Versuchen mit Quarz (oben) und Ballotini (unten)	42
4.8	Endhöhen h_e der Gutbetten für alle untersuchten Materialien und maximale Änderung, die durch n-Hexansäurezugabe erreicht wurde (Preßkraft $F_{max} = 800\ \text{kN}$)	43
4.9	Partikelgrößenverteilungen des Ausgangsmaterials und der Produktmaterialien nach der Beanspruchung im geschlossenen Drucktopf $D_T = 30\ \text{mm}$ (Kalkstein 40-50 μm); Parameter ist die Energieabsorption E_{m_0} in J/g	44
4.10	Partikelgrößenverteilungen von Ausgangsmaterial und Produkt bei der Beanspruchung im Drucktopf $D_T = 34\ \text{mm}$ (Kalkstein 40-50 μm ; oben gemessene und unten auf die Masse m_0 im Beanspruchungsraum vor der Belastung korrigierten Partikelgrößenverteilungen nach Gleichung 4.1); Parameter ist die Energieabsorption E_{m_0} in J/g	45
4.11	Energieabsorption von Kalkstein 40-50 μm in verschiedenen Drucktöpfen (oben) und Einfluß des Zusatzstoffs im Drucktopf $D_T = 34\ \text{mm}$ (unten; Kalkstein 40-50 μm mit n-Hexansäure)	47
4.12	Anstiege (oben) und Ordinatendurchgänge aus der Anpassung der Energieabsorption mit Geraden in Abhängigkeit der Bedeckung mit n-Hexansäure (Kalkstein 40-50 μm)	49
4.13	Energieabsorption der Versuche Kalkstein 40-50 μm mit $c_M = 7,6\ \mu\text{mol}/\text{m}^2$ Stearinsäure in den Drucktöpfen $D_T = 30\ \text{mm}$ (oben) und $32\ \text{mm}$ (unten) im Vergleich zu den Versuchen mit n-Hexansäure (Capronsäure) gleicher Bedeckung	51
4.14	Energieabsorption bei Kalkstein 40-50 μm mit 1,5 Masse% H_2O im Vergleich zum getrockneten Material	52
4.15	Anstiege der Geradenanpassung an die Energieabsorption für Kalkstein $<50\ \mu\text{m}$ in Abhängigkeit von der Bedeckung mit n-Hexansäure	53
4.16	Energieabsorption im geschlossenen Drucktopf $D_T = 30\ \text{mm}$ von Kalkstein $<50\ \mu\text{m}$ bei Zugabe von n-Hexansäure	54
4.17	Energieabsorption von Kalkstein $<50\ \mu\text{m}$ im Drucktopf $D_T = 32\ \text{mm}$ in Abhängigkeit von der Zugabe von n-Hexansäure	56

4.18	Energieabsorption von Kalkstein $<50\ \mu\text{m}$ (oben) und $40\text{-}50\ \mu\text{m}$ (unten) bei Zusatzstoffzugabe von 4 Masse% (oder ca. 10 Volumen%) n-Hexansäure oder Wasser	57
4.19	Energieabsorption Quarz oben Ballotini unten (Fraktion $40\text{-}50\ \mu\text{m}$)	58
4.20	Oberflächenzuwachs (oben) von Kalkstein $40\text{-}50\ \mu\text{m}$ ohne Zusatzstoff und Wiederholungsmessungen im geschlossenen Drucktopf $D_T = 30\ \text{mm}$ (unten)	60
4.21	Oberflächenzuwachs von Kalkstein $40\text{-}50\ \mu\text{m}$ mit $c_M = 15,1\ \mu\text{mol}/\text{m}^2$ n-Hexansäure	61
4.22	Zuwachs der spezifischen Oberfläche bei der Zerkleinerung von Kalkstein $40\text{-}50\ \mu\text{m}$ mit Stearinsäure im Vergleich zur Zerkleinerung ohne Zusatzstoff und mit n-Hexansäure (Capronsäure); $D_T = 30\ \text{mm}$ (oben) und $D_T = 32\ \text{mm}$	62
4.23	Oberflächenzuwachs von Kalkstein $40\text{-}50\ \mu\text{m}$ mit 1,5 Masse% H_2O im Vergleich zu getrocknetem Material	63
4.24	Oberflächenzuwachs von Kalkstein $<50\ \mu\text{m}$ in verschiedenen Drucktöpfen und Einfluß der Dispergierzeit auf das Zerkleinerungsergebniss (ungefüllte Symbole: Dispergierzeit >30 Minuten Ultraschall)	64
4.25	Oberflächenzuwachs im Drucktopf $D_T = 30\ \text{mm}$ für Kalkstein $<50\ \mu\text{m}$ mit n-Hexansäure; Versuche mit kurzer (oben) und langer (unten) Dispergierzeit	65
4.26	Oberflächenzuwachs der Versuche mit Kalkstein $<50\ \mu\text{m}$ im Drucktopf $D_T = 32\ \text{mm}$; Versuche mit kurzer (oben) und langer (unten) Dispergierzeit	67
4.27	Oberflächenzuwachs von Kalkstein $<50\ \mu\text{m}$ (oben) und $40\text{-}50\ \mu\text{m}$ (unten) bei Zusatzstoffzugabe von 4 Masse% (oder ca. 10 Volumen%) n-Hexansäure oder Wasser	68
4.28	Oberflächenzuwachs bei der Beanspruchung von Quarz (oben) und Ballotini (unten) (Fraktion $40\text{-}50\ \mu\text{m}$)	69
4.29	Korrigierter Preßweg s_{korrr} aus der mit einer Gerade angepaßten Entlastungskurve	71
4.30	Ent- und Belastung von Kalkstein $40\text{-}50\ \mu\text{m}$ mit $3,8\ \mu\text{mol}/\text{m}^2$ n-Hexansäure eines bei 400 kN entstandenen Agglomerats im Vergleich zu einfacher Belastung mit 400 oder 800 kN (oben: vollständige Belastungszyklen, unten: Ent- und Belastungszyklen der Rückdehnungskurven)	72
4.31	Verdichtung von Kalkstein $40\text{-}50\ \mu\text{m}$ (oben) und $<50\ \mu\text{m}$	74
4.32	Einfluß von n-Hexansäure auf die Verdichtung von Kalkstein $40\text{-}50\ \mu\text{m}$ (oben) und $<50\ \mu\text{m}$ im geschlossenen Drucktopf $D_T = 30\ \text{mm}$ und im seitlich völlig offenen Drucktopf $D_T = \infty$	75
4.33	Verdichtung von Quarz (oben) und Ballotini der Fraktion $40\text{-}50\ \mu\text{m}$ in Abhängigkeit vom Preßdruck in verschiedenen Drucktöpfen	77

4.34	Zuwachs der spezifischen Oberfläche bei der Beanspruchung von Kalkstein 40-50 μm in verschiedenen Drucktöpfen ($D_T = 30\text{ mm}$, 34 mm und ∞ (oben) und 32 mm (unten)) mit n-Hexansäurezusatz in Abhängigkeit von der Verdichtung	79
4.35	Zuwachs der spezifischen Oberfläche bei der Beanspruchung von Kalkstein $<50\text{ }\mu\text{m}$ in verschiedenen Drucktöpfen ($D_T = 30$ und 34 mm (oben) und 32 mm und ∞ (unten)) mit n-Hexansäurezusatz in Abhängigkeit von der Verdichtung	80
4.36	Korrektur der Rückdehnung für die Anpassung der Kraft-Weg-Kurve mit einem Verdichtungsmodell	81
4.37	Wegänderungen der Belastungskurven in Abhängigkeit von der Preßkraft für Kalkstein 40-50 μm im Drucktopf $D_T = 30\text{ mm}$	83
4.38	Verdichtungsanpassung mit Begrenzung der charakteristischen Kraft F_c im Vergleich zur berechneten Verdichtung nach der Beanspruchung (oben) und Teilprozesse aus der Anpassung (unten) für Kalkstein 40-50 μm im Drucktopf $D_T = 30\text{ mm}$	85
4.39	Gesamtverdichtung der Anpassungen für Kalkstein 40-50 μm im geschlossenen Drucktopf $D_T = 30\text{ mm}$ und Einfluß des Zusatzstoffs n-Hexansäure	86
4.40	Einzelne Funktionen der Anpassung der Kraft-Weg-Kurve mit dem Modell der Verdichtung nach COOPER und EATON [38] für Kalkstein 40-50 μm im geschlossenen Drucktopf $D_T = 30\text{ mm}$ und Einfluß der n-Hexansäure	88
4.41	Anteile von Rückdehnung und Masseverdrängung am zurückgelegten Preßweg (Kalkstein 40-50 μm im Drucktopf $D_T = 34\text{ mm}$)	89
4.42	Steifigkeit der Gutbetten in Abhängigkeit vom Preßdruck (Kalkstein 40-50 μm mit n-Hexansäure)	91
4.43	Steifigkeit in Abhängigkeit von der Verdichtung (Kalkstein 40-50 μm mit n-Hexansäure)	92
4.44	Zuwachs der spezifischen Oberfläche in Abhängigkeit von der Steifigkeit in den Drucktöpfen $D_T = 30\text{ mm}$ (oben) und 32 und 34 mm, sowie ∞ (unten) (Kalkstein 40-50 μm mit n-Hexansäure)	93
4.45	Steifigkeit für Kalkstein $<50\text{ }\mu\text{m}$ ohne Zusatzstoff in Abhängigkeit vom Drucktopfdurchmesser (oben) und der Einfluß von n-Hexansäure im Drucktopf $D_T = \infty$ (unten)	94
4.46	Einfluß von n-Hexansäure auf die Steifigkeit (oben) und Abhängigkeit der Steifigkeit von der Verdichtung (unten) für Kalkstein $<50\text{ }\mu\text{m}$ im geschlossenen Drucktopf $D_T = 30\text{ mm}$	95
4.47	Zuwachs der spezifischen Oberfläche in Abhängigkeit von der Steifigkeit (Kalkstein $<50\text{ }\mu\text{m}$, Drucktopf $D_T = 30\text{ mm}$)	96
4.48	Abhängigkeit der Steifigkeit von der Zugabe n-Hexansäure in den Drucktöpfen $D_T = 32\text{ mm}$ (oben) und $D_T = 34\text{ mm}$ (unten) für Kalkstein $<50\text{ }\mu\text{m}$	97

4.49	Masseanteile von Kalkstein 40-50 μm im geschlossenen Drucktopf $D_T=30$ mm ohne Zusatzstoff	99
4.50	Anpassung mit fünf logarithmischen Normalverteilungen ($r^2=0,975$) für Kalkstein 40-50 μm ($p=554,8$ MPa; $c_M=30,2$ $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ n-Hexansäure) . .	101
4.51	Mittlere Partikelgrößen der angepaßten logarithmischen Normalverteilungen (Kollektive) in Abhängigkeit von der Zugabe n-Hexansäure (Kalkstein 40-50 μm ; Drucktopfdurchmesser $D_T=30$ mm)	103
4.52	Anteile der angepaßten Funktionen (Kollektive) für Kalkstein 40-50 μm im geschlossenen Drucktopf $D_T=30$ mm; ohne Zusatzstoff (oben) und mit $c_M=30,2$ $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ n-Hexansäure (unten)	104
4.53	Darstellung der angepaßten Funktionen an das Ausgangsmaterial (oben) und an das Produkt bei $p=283$ MPa im Drucktopf $D_T=30$ mm (Kalkstein 40-50 μm)	105
4.54	Anteile der angepaßten Normalverteilungen (Kalkstein 40-50 μm ; Drucktopfdurchmesser $D_T=30$ mm)	110
4.55	Anteile der angepaßten Normal- und logarithmischen Normalverteilungen (Kalkstein 40-50 μm ; Drucktopfdurchmesser $D_T=30$ mm)	111
4.56	Mittlere Partikelgrößen der Kollektive in Abhängigkeit von der Zugabe von n-Hexansäure (Drucktopfdurchmesser $D_T=30$ mm)	112
4.57	Anteile der Kollektive in Abhängigkeit von der Zugabe an n-Hexansäure (Kalkstein 40-50 μm ; Drucktopfdurchmesser $D_T=30$ mm)	114
4.58	Anteile der Kollektive 3 (oben) und 4 bei der Beanspruchung in Drucktöpfen mit verschiedener Öffnungsweite (Kalkstein 40-50 μm)	116
4.59	Gemittelte Härtewerte und ihre Standardabweichungen als Funktion des Preßdruckes	119
4.60	Härteverteilung über den Querschnitt des agglomerierten Gutbettes (Kalkstein 40-50 μm ; n-Hexansäure $c_M=3,7$ $\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	120
4.61	Härteverteilung über den Querschnitt des agglomerierten Gutbettes (Kalkstein 40-50 μm ; n-Hexansäure $c_M=7,6$ $\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	121
4.62	Härteverteilung über den Querschnitt des agglomerierten Gutbettes (Kalkstein 40-50 μm ; n-Hexansäure $c_M=60,2$ $\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	122
5.1	Zusätzlich absorbierte Energie durch den Massetransport bei hohem Preßdruck bei Kalkstein <50 μm mit n-Hexansäure (vgl. auch Abbildung 4.17 unten) 129	
5.2	Beobachtung des Beanspruchungsprozesses mit einer CCD-Kamera in einer halbgeschnittenen Konfiguration des Drucktopfes (oben: Anfangszustand und Endzustand bei einer Beanspruchung mit $p=138$ MPa) und Raster aus der Überlagerung der Versuche mit vertikaler und horizontaler Schichtung (unten)	133